

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-095848

(43)Date of publication of application : 14.04.1998

(51)Int.Cl.

C08G 73/10
C08L 79/08
G03F 7/027
G03F 7/031
G03F 7/038
G03F 7/40
H01L 21/027
H01L 21/312

(21)Application number : 09-132353

(71)Applicant : HITACHI LTD
HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.05.1997

(72)Inventor : YOSHIKAWA HARUHIKO
KATAOKA FUMIO
TAKEMOTO KAZUNARI
TANAKA JUN
ISODA KEIKO
UCHIMURA SHUNICHIRO
KAJI MAKOTO
SUGIURA MINORU

(30)Priority

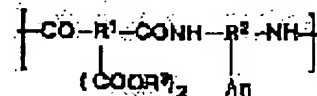
Priority number : 08155324 Priority date : 17.06.1996 Priority country : JP

(54) PHOTSENSITIVE POLYIMIDE PRECURSOR COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING PATTERN BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyimide precursor suitable for a high-definition high-sensitivity photosensitive material which enables a short-time development with a water soln. and hardly causes swelling in exposed parts by adopting a specific molecular structure.

SOLUTION: This precursor has repeating units represented by the formula (wherein R¹ is a 4C or higher tetravalent org. group; R² is a tri- or tetravalent org. group having an arom. ring; R³ is a monovalent org. group; A is a monovalent acidic group; and n is 1 or 2) and a wt. average mol. wt. of 10,000-200,000. Having acidic group(s) A in its structural unit, the precursor before curing dissolves well in a basic water soln. and can easily be developed with a basic water soln. Acidic group A is selected from among sulfo, sulfinic acid, carboxyl, and hydroxyl groups. When group R³ is photosensitive, this precursor can be a negative-type photosensitive polyimide precursor which cures by the exposure to light.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3321548

[Date of registration]

21.06.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-95848

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	A
G 0 3 F 7/027	5 1 4	G 0 3 F 7/027	5 1 4
7/031		7/031	
7/038	5 0 4	7/038	5 0 4
審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 46 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-132353

(22) 出願日 平成9年(1997) 5月22日

(31) 優先権主張番号 特願平8-155324

(32) 優先日 平8(1996) 6月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 吉川 治彦

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 片岡 文雄

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 富田 和子

最終頁に続く

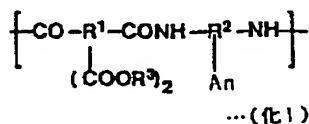
(54) 【発明の名称】 感光性ポリイミド前駆体組成物、およびそれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】水溶液により短時間で高解像度に現像できる高感度のネガ型感光材料。

【解決手段】塩基性水溶液に可溶であり、露光により硬化して該塩基性水溶液に不溶化する、下記一般式(化1)で表される繰返し単位を10モル%以上含む感光性ポリイミド前駆体を用いる。ただし、式中、R¹は4個以上の炭素を含む4価の有機基、R²は芳香族環を含む3価または4価の有機基、R³は1価の有機基、Aは酸性を示す1価の基、nは1または2である。

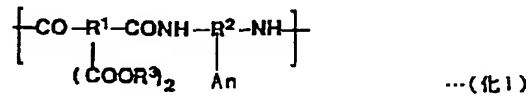
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(化1)で表される繰返し単位を有し、重量平均分子量が1万～20万であることを特徴とするポリイミド前駆体。

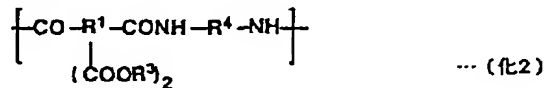
【化1】



(ただし、式中、R¹は4個以上の炭素を含む4価の有機基、R²は芳香族環を含む3価または4価の有機基、R³は1価の有機基、Aは酸性を示す1価の基、nは1または2である。)

【請求項2】請求項1記載のポリイミド前駆体において、下記一般式(化2)で表される繰返し単位を、さらに有し、

【化2】



(ただし、式中、R¹は4個以上の炭素を含む4価の有機基、R⁴は芳香族環を含む3価または4価の有機基、R³は1価の有機基、Aは酸性を示す1価の基、nは1または2である。)

機基、R²は芳香族環を含む3価または4価の有機基、R³は1価の有機基、R⁴は芳香族環またはケイ素を含む2価の有機基である。)

一分子中の、上記一般式(化1)で表される繰返し単位の数と、上記一般式(化2)で表される繰返し単位の数との合計を100とするとき、上記一般式(化1)で表される繰返し単位の数は10以上、上記一般式(化2)で表される繰返し単位の数は90以下であることを特徴とするポリイミド前駆体。

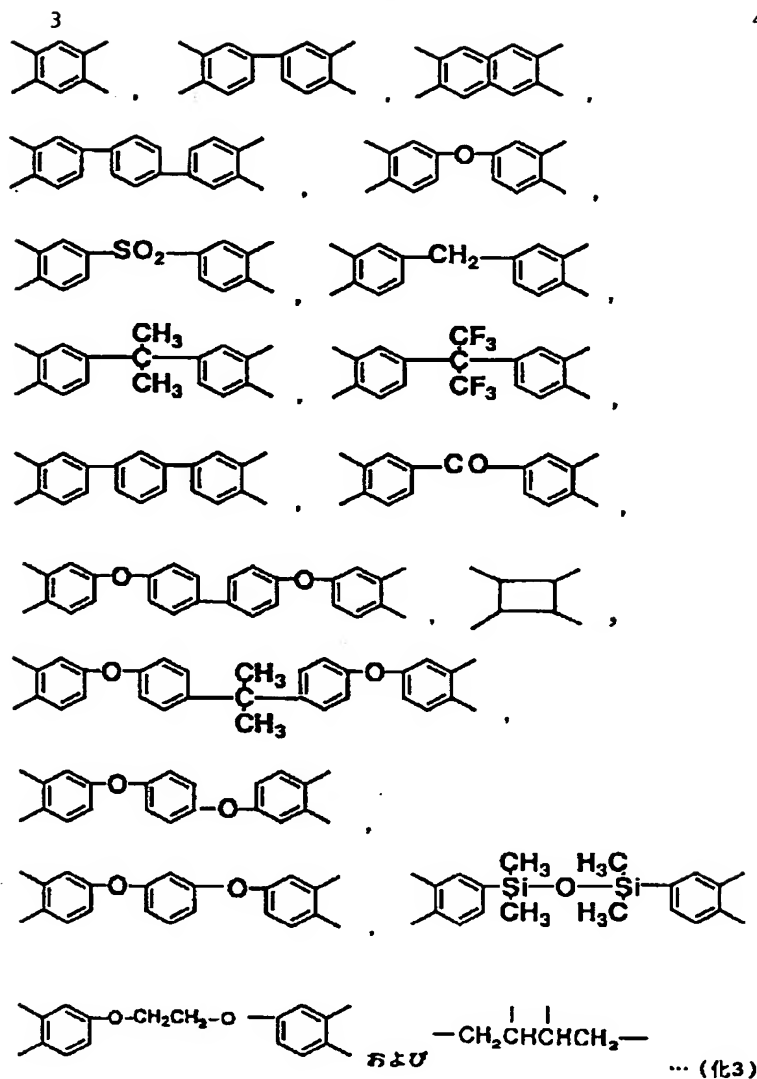
10 【請求項3】請求項1または2に記載のポリイミド前駆体において、

上記Aは、スルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシル基、および水酸基のうちから選ばれる、少なくともいずれかの基であることを特徴とするポリイミド前駆体。

【請求項4】請求項1または2に記載のポリイミド前駆体において、

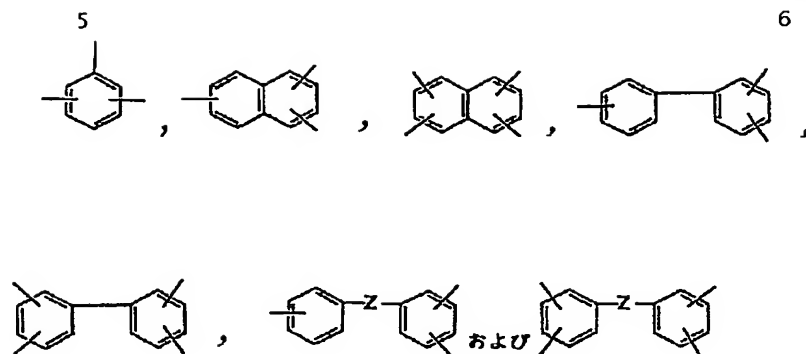
上記R¹は、下記構造式群(化3)に示されるいずれかの構造式により表される有機基のうちの、少なくともいずれかであることを特徴とするポリイミド前駆体。

20 【化3】

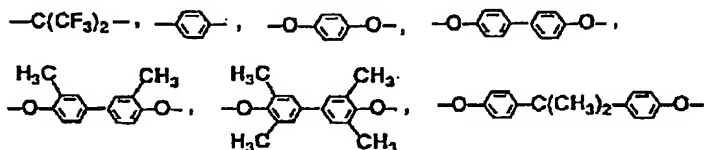


【請求項5】請求項1または2に記載のポリイミド前駆体において、
上記R'は、下記構造式群（化4）に示されるいずれか

の構造式により表される有機基のうちの、少なくともい
ずれかであることを特徴とするポリイミド前駆体。
【化4】



(但し、Zは $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、

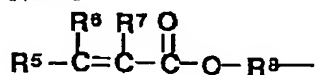


の中から選択された基を表す)

…(化4)

【請求項6】請求項1または2に記載のポリイミド前駆体において、
 上記R³は、下記一般式(化5)により表される有機基のうちの、少なくともいずれかであることを特徴とするポリイミド前駆体。

【化5】



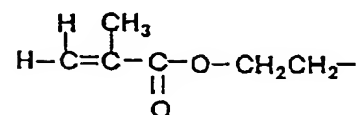
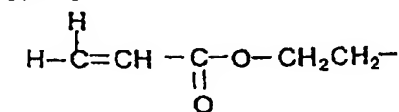
…(化5)

(ただし、R⁵、R⁶およびR⁷は、水素、アルキル基、フェニル基、ビニル基、およびプロペニル基からそれぞれ独立に選択された基であり、R⁸は2価の有機基を示す。)

【請求項7】請求項6記載のポリイミド前駆体において、

上記R³は、下記構造式(化6)により表される有機基であることを特徴とするポリイミド前駆体。

【化6】

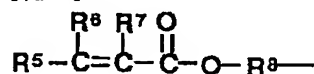


…(化6)

【請求項8】請求項1または2に記載のポリイミド前駆体において、

一分子中の上記R³のうち10～100モル%は、下記一般式(化5)に示されるいずれかの構造式により表される有機基のうちの、少なくともいずれかであり、残りは、炭素数6以下のアルキル基であることを特徴とするポリイミド前駆体。

30 【化5】



…(化5)

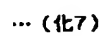
(ただし、R⁵、R⁶およびR⁷は、水素、アルキル基、フェニル基、ビニル基、およびプロペニル基からそれぞれ独立に選択された基であり、R⁸は2価の有機基を示す。)

【請求項9】請求項2記載のポリイミド前駆体において、

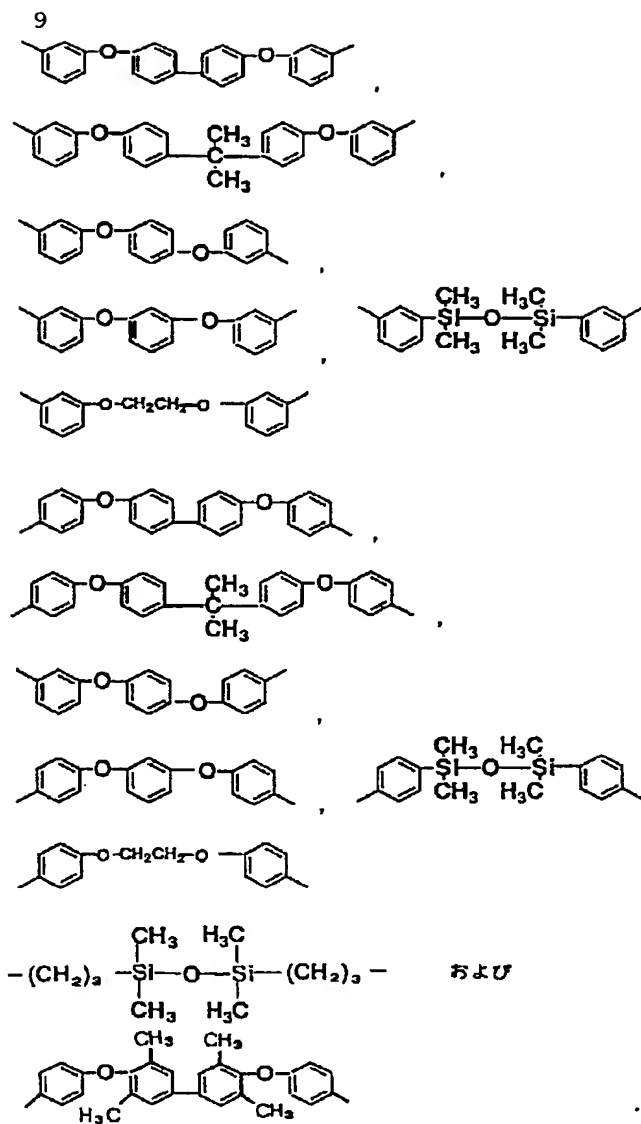
40

上記R³は、下記構造式群(化7)、(化8)、および(化9)に示されるいずれかの構造式により表される有機基のうちの、少なくともいずれかであることを特徴とするポリイミド前駆体。

【化7】

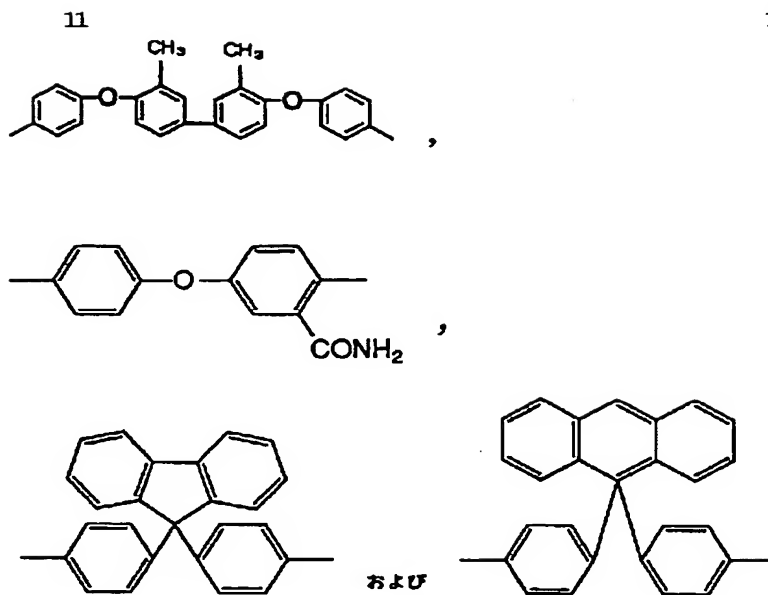


【化8】



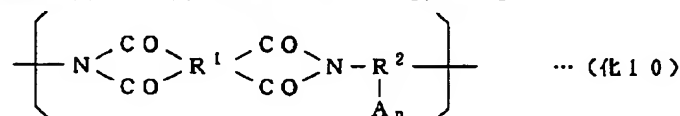
… (化8)

【化9】



…(化9)

【請求項10】下記一般式(化10)で表される繰返し 20* を特徴とするポリイミド。
単位を有し、重量平均分子量が1万~20万であること* 【化10】

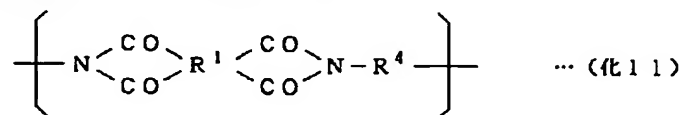


(ただし、式中、R¹は4個以上の炭素を含む4価の有機基、R²は芳香族環を含む3価または4価の有機基、Aは酸性を示す1価の基、nは1または2である。)

※下記一般式(化11)で表される繰返し単位を、さらに有し、

【化11】

【請求項11】請求項10記載のポリイミドにおいて、※



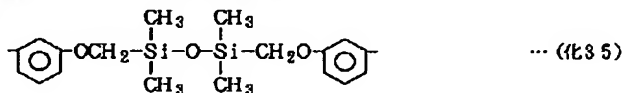
(ただし、式中、R¹は4個以上の炭素を含む4価の有機基、R⁴は芳香族環またはケイ素を含む2価の有機基である。)

★(化11)で表される繰返し単位の数90以下であることを特徴とするポリイミド。

一分子中の、上記一般式(化10)で表される繰返し単位の数と、上記一般式(化11)で表される繰返し単位の数との合計を100とすると、上記一般式(化10)で表される繰返し単位の数は10以上、上記一般式★40

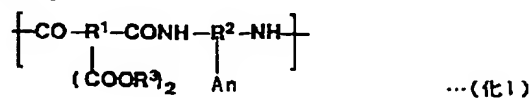
【請求項12】請求項11記載のポリイミドにおいて、上記ポリイミド一分子中に含まれる上記R⁴の1~30モル%が、下記構造式(化35)で表される基であることを特徴とするポリイミド。

【化35】



【請求項13】下記一般式(化1)で表される繰返し単位を有するポリイミド前駆体を含むことを特徴とするポリイミド前駆体組成物。

【化1】



(ただし、式中、R¹は4個以上の炭素を含む4価の有機基、R²は芳香族環を含む3価または4価の有機基、R³は1価の有機基、Aは酸性を示す1価の基、nは1または2である。)

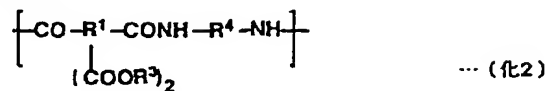
【請求項14】請求項13記載のポリイミド前駆体組成物において、

50 上記ポリイミド前駆体は、

13

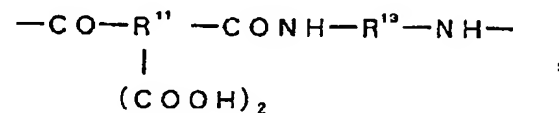
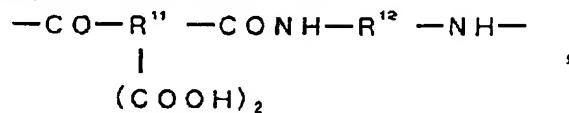
下記一般式(化2)で表される繰返し単位を、さらに有し、

【化2】

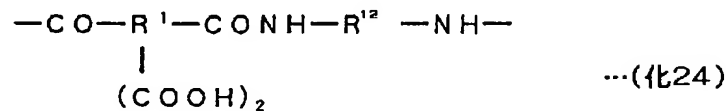


(ただし、式中、R¹は4個以上の炭素を含む4価の有機基、R²は芳香族環を含む3価または4価の有機基、R³は1価の有機基、R⁴は芳香族環またはケイ素を含む2価の有機基である。)

上記ポリイミド前駆体一分子中の、上記一般式(化1)で表される繰返し単位の数と、上記一般式(化2)で表される繰返し単位の数との合計を100とすると、上*

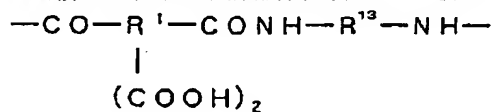


および



(ただし、式中、R¹は4個以上の炭素を含む4価の有機基、R¹¹はシロキサン骨格を有する4価の有機基、R¹²はシロキサン骨格を有する2価の有機基、R¹³は芳香族環を含む2価の有機基である。)

【請求項16】請求項15記載のポリイミド前駆体組成*



(ただし、式中、R¹は4個以上の炭素を含む4価の有機基、R¹³は芳香族環を含む2価の有機基である。)

上記シロキサン含有ポリアミド酸一分子中の、上記一般式群(化24)のいずれかの式により表される繰返し単位の数の合計と、上記一般式(化25)で表される繰返し単位の数との合計を100とすると、上記一般式(化24)で表される繰返し単位の数の合計は1以上、上記一般式(化25)で表される繰返し単位の数は9

14

*記一般式(化1)で表される繰返し単位の数は10以上、上記一般式(化2)で表される繰返し単位の数は90以下であることを特徴とするポリイミド前駆体組成物。

【請求項15】請求項13または14に記載のポリイミド前駆体組成物において、

上記ポリイミド前駆体70～99重量部と、

下記一般式群(化24)のうちのいずれかの式で表される繰返し単位からなるシロキサン含有ポリアミド酸1～30重量部とを含むことを特徴とするポリイミド前駆体組成物。

【化24】

10

※物において、

30 上記シロキサン含有ポリアミド酸は、

下記一般式(化25)で表される繰返し単位をさらに有し、

【化25】

...(化25)

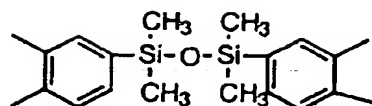
以下であることを特徴とするポリイミド前駆体組成物。

40 【請求項17】請求項14記載のポリイミド前駆体組成物において、

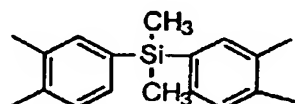
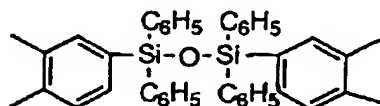
上記R¹¹は、下記構造式群(化26)に示されるいずれかの構造式により表される有機基のうちの少なくともいずれかであり、

【化26】

15

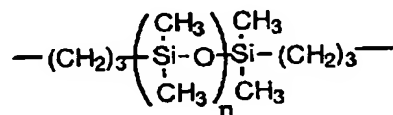
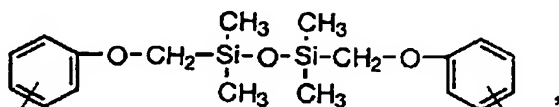
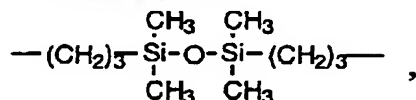


16



…(化26)

上記R¹²は、下記構造式群(化27)に示されるいずれ * 物。
 かの構造式により表される有機基のうちの少なくともい 【化27】
 ずれかであることを特徴とするポリイミド前駆体組成 *



(ただし、nは2~12の整数である)

…(化27)

【請求項18】請求項13~16のいずれかに記載のポリイミド前駆体組成物において、
 上記ポリイミド前駆体100重量部に対して、
 増感剤0.1~50重量部と、
 光重合助剤0.1~50重量部とを、さらに含むことを特徴とする感光性ポリイミド前駆体組成物。

【請求項19】請求項18記載の感光性ポリイミド前駆体組成物からなる被膜に、所定のパターンのマスクを介して光を照射した後、該被膜を塩基性水溶液を用いて現像する工程を含むことを特徴とする樹脂パターンの形成方法。

【請求項20】塩基性水溶液に可溶であり、露光により該塩基性水溶液に不溶化する感光性ポリイミド前駆体を含むことを特徴とするネガ型感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子の表面コート膜等の保護膜や薄膜多層配線基板の層間絶縁膜等に好適な感光材料に係り、特に、耐熱性ポリイミドと、その前駆体および該前駆体を含む感光性ポリイミド前駆体組成物と、塩基性水溶液で現像できるネガ型感光性材料と、樹脂パターンの形成方法とに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、耐熱性高分子を得るための感光性耐熱材料としては、特公平5-67026号公報に記載されている、芳香族テトラカルボン酸二無水物をオレフィン不飽和アルコールと反応させてオレフィン芳香族テトラカルボン酸ジエステルを合成し、この化合物とジアミンと

をカルボジイミドを用いた脱水縮合反応により重合させ、共有結合で感光基を導入したもの、および、特公昭63-31939号公報に記載されている、芳香族テトラカルボン酸二無水物を芳香族ジアミンと反応させて得られるポリアミド酸に、感光基を有するアミン化合物を反応させ、イオン結合で感光基を導入したものが知られている。

【0003】これらの従来技術はいずれも、適当な有機溶剤に溶解したワニス状態で基板に塗布し、乾燥して被膜とした後に、適当なフォトマスクを介して紫外線を照射して露光部を光硬化させ、有機溶媒を用いて現像およびリンスすることにより、ネガ型のレリーフ・パターンを得ている。

【0004】しかしながら、パターン形成時に現像液として有機溶媒を使用すると、現像時に露光部の膨潤が起こり易く、高解像度のパターンを得ることが困難である。また、有機溶媒を用いると、作業者の健康に悪影響があることや、廃液処理に手間がかかるといった問題点があった。

【0005】そこで、上記の問題点を解決するために、水性の液により現像可能な材料として、例えば、ポリアミド酸のカルボキシル基に、ナフトキノンジアジドスルホニルアミド基を導入したポジ型のポリマが提案されている（特開平6-25835号公報）。このポリマは、光照射によりナフトキノンジアジドスルホニルアミド基がカルボキシル基に変化するため、露光部が塩基性水溶液に可溶化する特徴を有しており、ポジ型感光材料として用いられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述のポジ型感光材料は、現像に長時間を必要としたり、膜厚が厚い（10μm以上）場合感度が充分でないという問題点があった。

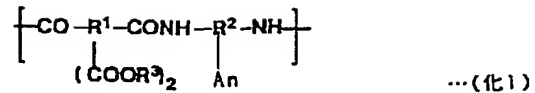
【0007】そこで、本発明は、上記の問題点を無くし、水溶液による短時間の現像が可能な、現像時に露光部の膨潤が起こりにくい、高解像度、高感度の感光材料と、該感光材料に用いられるポリイミド前駆体と、該感光材料を用いた樹脂パターン形成方法とを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明では、塩基性水溶液に可溶なポリイミド前駆体が提供される。本発明のポリイミド前駆体は、下記一般式（化1）により表される繰返し単位を有し、重量平均分子量は1万～20万、望ましくは2万～6万である。

【0009】

〔化1〕



【0010】（ただし、式中、R¹は4個以上の炭素を含む4価の有機基、R²は芳香族環を含む3価または4価の有機基、R³は1価の有機基、Aは酸性を示す1価の基、nは1または2である。）

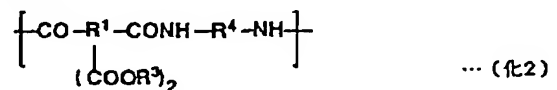
このポリイミド前駆体は、ポリマの構造単位中に酸性の基Aを有するため、硬化前のポリイミド前駆体は、塩基性水溶液に良く溶解する。従って、このようなポリイミド前駆体は、塩基性水溶液により容易に現像することができ、有機溶媒を現像液として用いることに伴う上述のような種々の弊害を克服できる。

【0011】また、R³を感光基とすれば、このポリイミド前駆体を、露光により硬化するネガ型の感光性ポリイミド前駆体とすることができる。R³が感光基の場合、この感光基はエステル結合により導入されるため、厚い膜（10μm以上）でも露光部の硬化性が優れ、かつ、感度が高い。従って、上記一般式（化1）のポリイミド前駆体のうち、R³を感光基としたものは、塩基性水溶液に溶解し、露光により硬化して該塩基性水溶液に不溶化するという特性を備え、本発明の感光材料に特に適している。このポリイミド前駆体を用いれば、短い現像時間でネガ型のパターンを形成できる。そこで、本発明では、塩基性水溶液に可溶であり、露光により硬化して該塩基性水溶液に不溶化する感光性ポリイミド前駆体を含むことを特徴とするネガ型感光材料が提供される。

【0012】なお、このポリイミド前駆体は、すべての繰返し単位に酸性基Aを備えていなくてもよく、10モル%以上の繰返し単位に酸性基Aがあればよい。すなわち、上記一般式（化1）で表される繰返し単位に加えて、さらに、下記一般式（化2）で表される繰返し単位を有し、一分子中の、上記一般式（化1）で表される繰返し単位の数と、上記一般式（化2）で表される繰返し単位の数の合計を100とすると、上記一般式（化1）で表される繰返し単位の数が10以上100以下、上記一般式（化2）で表される繰返し単位の数が0以上90以下であるポリイミド前駆体も、本発明のポリイミド前駆体として用いることができる。

【0013】

〔化2〕



【0014】（ただし、式中、R¹は4個以上の炭素を含む4価の有機基、R³は1価の有機基、R⁴は芳香族環またはケイ素を含む2価の有機基である。）

本発明のポリイミド前駆体は、例えば、下記一般式（化12）により表される酸クロライドのようなカルボン酸ハロゲン化物と、下記一般式（化13）により表される

ジアミンとを溶媒中で反応させることにより得られる。 *【化12】

【0015】



【0016】

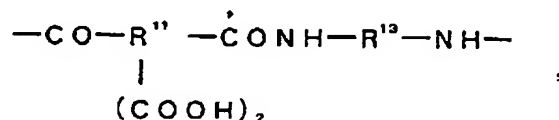
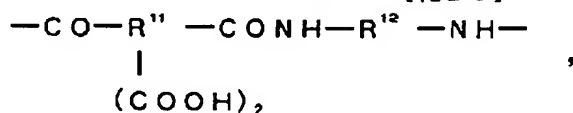
【化13】



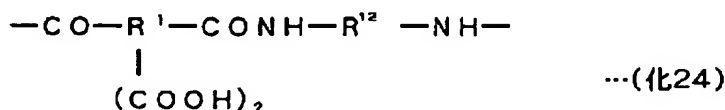
【0017】なお、ジアミン成分のうち、上記(化13)は10モル%以上であればよく、全ジアミン成分の90モル%以下の下記一般式(化14)で表されるジアミンと、10モル%以上の上記(化13)のジアミンとの混合物を、上記一般式(化12)の酸クロライドと共重合させても、本発明のポリイミド前駆体が得られる。

【0018】

【化14】

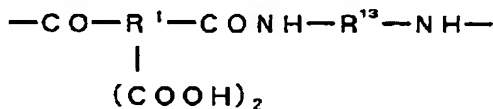


および



【0021】(ただし、式中、 R^1 は4個以上の炭素を含む4価の有機基、 R^{13} は芳香族環を含む2価の有機基、 R^{12} はシロキサン骨格を有する4価の有機基、 R^{11} はシロキサン骨格を有する2価の有機基である。)

なお、このシロキサン含有ポリアミド酸は、すべての繰返し単位に、シロキサン骨格が含まれていなくてもよく、1モル%以上の繰返し単位にシロキサン骨格が含★



...(化25)

【0023】(ただし、式中、 R^1 は4個以上の炭素を含む4価の有機基、 R^{13} は芳香族環を含む2価の有機基である。)

一分子中の、上記一般式(化24)のいずれかで表される繰返し単位の数の総和と、上記一般式(化25)で表される繰返し単位の数との合計を100とするとき、上記一般式(化24)のいずれかで表される繰返し単位の数の総和は1以上、上記一般式(化25)で表される繰

※ $R^4 (NH_2)_2$

...(化14)

【0019】また、本発明では、本発明のポリイミド前駆体を含む感光材料およびポリイミド前駆体組成物が提供される。本発明のポリイミド前駆体組成物は、基板、特にシリコンウエハに対して現像時及び硬化後の接着性を向上させるために、上述の一般式(化1)で表されるポリイミド前駆体に加えて、さらに、下記一般式群(化24)のいずれかの式により表される繰返し単位からなるシロキサン含有ポリアミド酸を含むことが望ましい。

【0020】

【化24】

★まれていればよい。すなわち、上記一般式群(化24)のいずれかにより表される繰返し単位に加えて、さらに、下記一般式(化25)で表される繰返し単位を有し、

【0022】

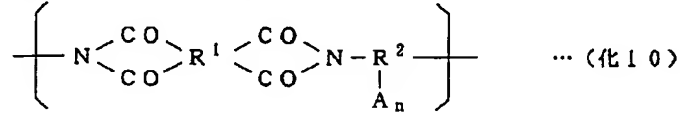
【化25】

返し単位の数は99以下であるポリアミド酸も、ポリイミド前駆体組成物の接着性向上のために有効である。

【0024】また、本発明では、本発明の感光性ポリイミド前駆体を用いた樹脂パターンの形成方法として、本発明の感光性ポリイミド前駆体を含む感光性ポリイミド前駆体組成物からなる被膜に、所定のパターンのマスクを介して光を照射した後、該被膜を塩基性水溶液を用いて現像する工程を備える樹脂パターンの形成方法が提供

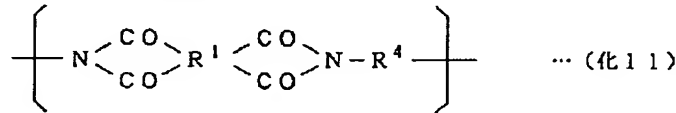
される。

【0025】さらに、本発明では、本発明のポリイミド前駆体を含むポリイミド前駆体組成物を加熱硬化させて得られるポリイミドとして、下記一般式(化10)で表される繰返し単位を、分子中に10モル%以上含むポリイミドが提供される。本発明のポリイミドの重量平均分*



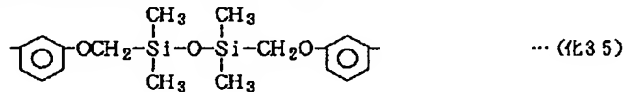
【0027】(ただし、式中、R¹は4個以上の炭素を含む4価の有機基、R²は芳香族環を含む3価または4価の有機基、R³は1価の有機基、Aは酸性を示す1価の基、nは1または2である。)

本発明のポリイミドは、分子中に90モル%以下の、下記一般式(化11)で表される繰返し単位をさらに含んでいてもよい。すなわち、本発明のポリイミドでは、一分子中の、上記一般式(化1)で表される繰返し単位の※



【0029】(ただし、式中、R¹は4個以上の炭素を含む4価の有機基、R⁴は芳香族環またはケイ素を含む2価の有機基である。)

なお、ポリイミド一分子中に含まれるR¹および/またはR⁴の1~30モル%が、シロキサン骨格を含むものは、基板への接着性に優れるため特に好ましく、例え ★



【0031】

【発明の実施の形態】上述のように、本発明のポリイミド前駆体は、分子中に酸性基Aを備えることにより、塩基性水溶液に対する溶解性が付与されている。この酸性基Aは、下記置換基群(化15)のうちのいずれかとすることが望ましいが、これら以外の酸性基を用いてもよ☆

スルホン酸基

スルフィン酸基

カルボキシル基

水酸基

*分子量は1万~20万、望ましくは2万~6万である。本発明のポリイミドは、本発明のポリイミド前駆体を用いることにより、容易に複雑な形状で成膜することができるため、半導体素子の保護膜などに適している。

【0026】

【化10】

※数と、上記一般式(化2)で表される繰返し単位の数との合計を100とすると、上記一般式(化1)で表される繰返し単位の数は10以上100以下、上記一般式(化2)で表される繰返し単位の数は0以上90以下である。

【0028】

【化11】

★ば、R⁴の1~30モル%が下記構造式(化35)で表される基であるポリイミドは、半導体素子の表面保護膜や、薄膜多層配線基板の層間絶縁膜などに好適である。

【0030】

【化35】

☆い。また、分子中のすべてのAが同じであってもよく、異なる基Aが分子中に混在していてもよい。なお、この(化15)に挙げられた酸性基のうち、カルボキシル基および水酸基は、合成が容易なため、特に好ましい。

【0032】

【化15】

SO₃H-

SO₂H-

COOH-

OH-

... (化15)

【0033】この酸性基Aの結合しているジアミン残基R²は、硬化して得られるポリイミド膜の機械特性、耐

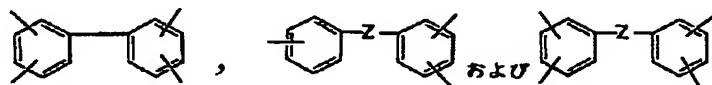
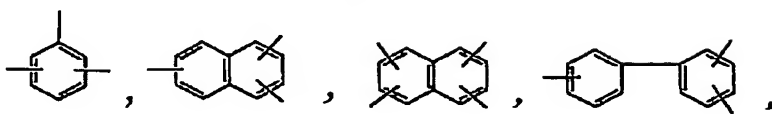
熱性、および接着性の観点から、芳香族環を含む3価または4価の有機基である。その好ましい例を、下記構造

式群(化4)に挙げる。なお、分子中のすべての R' が同じであってもよく、異なる基 R' が分子中に混在していてもよい。

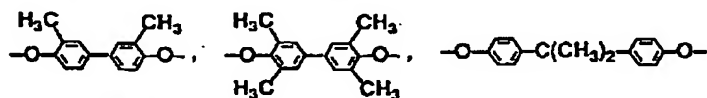
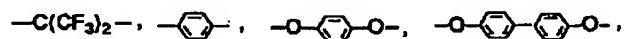
*【0034】

【化4】

*



(但し、Zは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、



の中から選択された基を表す)

--- (化4)

【0035】また、酸性基Aが存在しない繰返し単位(化2)のジアミン残基 R' は、硬化して得られるポリイミド膜の機械特性、耐熱性、および接着性の観点から、芳香族環および/またはケイ素を含む2価の有機基である。その好ましい例を、下記構造式群(化7)、

30

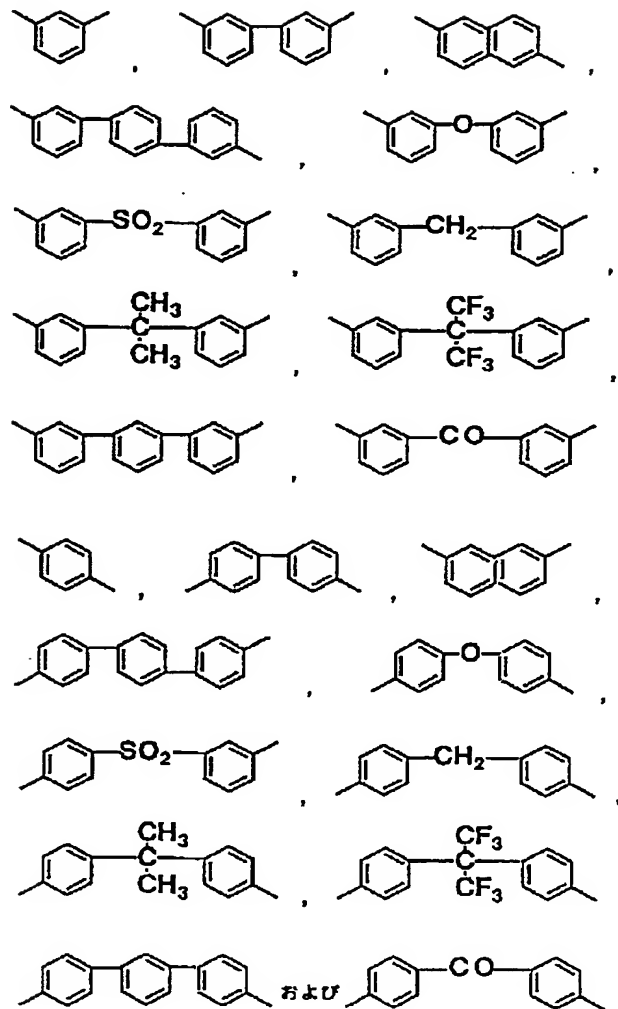
(化8)、および(化9)に挙げる。なお、分子中のすべての R' が同じであってもよく、異なる基 R' が分子中に混在していてもよい。

【0036】

【化7】

25

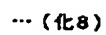
26



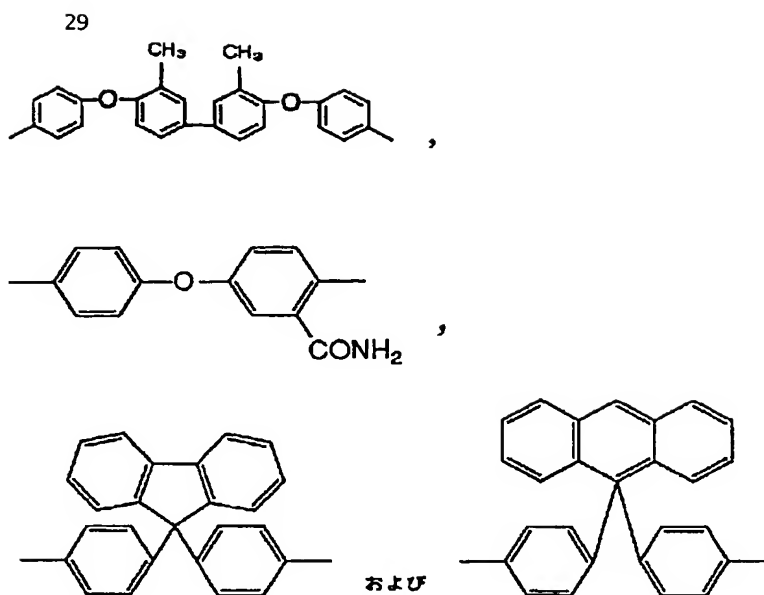
... (化7)

【0037】

【化8】



(16)



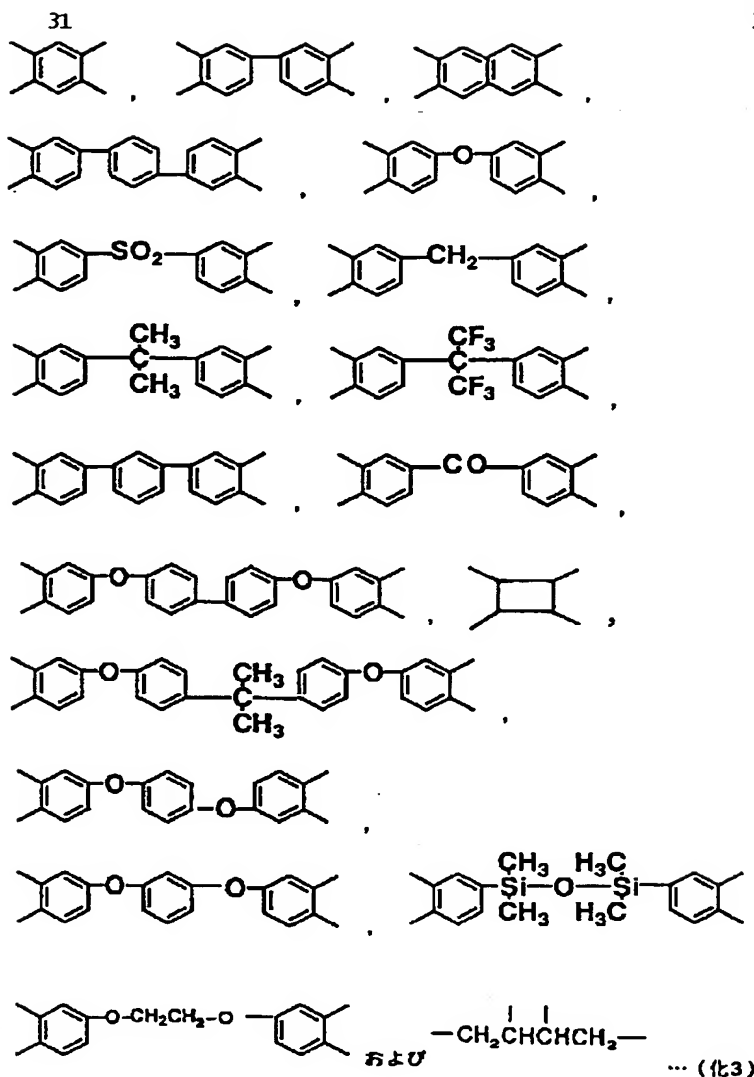
…(化9)

【0039】本発明のポリイミド前駆体の一般式(化1)および(化2)において、硬化して得られるポリイミド膜の機械特性、耐熱性、および接着性の観点から、 R^1 は炭素数4以上の4価の有機基である。その好ましい例を、下記構造式群(化3)に挙げる。なお、分子中のすべての R^1 が同じであってもよく、異なる基 R^1 が分子中に混在していてもよい。これらのうち、特にビフェ

20 ニル骨格のもの、または、ジフェニルスルホン骨格のものが、感光性を付与したポリイミド前駆体に用いてパターンを形成した場合、パターンの形状が良好であるため望ましい。

【0040】

【化3】

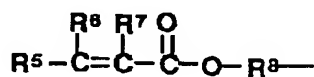


【0041】本発明のポリイミド前駆体の一般式(化1)および(化2)において、 R^3 は1価の有機基である。本発明のポリイミド前駆体においては、カルボキシル基への R^3 の結合がエステル結合であるため、イオン結合によるものに比べて結合力が強く、溶媒に溶解してもこの結合が切断されないという利点を有する。

【0042】なお、分子中のすべての R^3 が同じであってもよく、異なる基 R^3 が分子中に混在していてもよい。分子中の R^3 の10モル%以上を感光基(例えば、光の照射により脱離する基)にすれば、ポリイミド前駆体に感光性を付与することができるため望ましい。感光基としては、例えば、下記一般式(化5)により表される有機基があり、この一般式(化5)で表される基のうちの2種以上が混在してもよい。

【0043】

【化5】



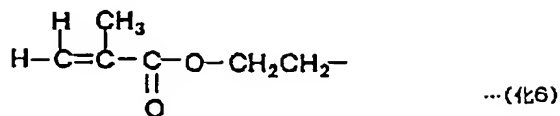
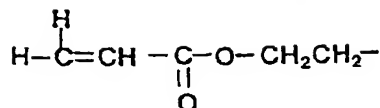
... (化5)

【0044】(ただし、 R^5 、 R^6 および R^7 は、水素、アルキル基、フェニル基、ビニル基、およびプロペニル基からそれぞれ独立に選択された基であり、 R^8 は2価の有機基を示す。)

40 この一般式(化5)により表される基は、ポリイミド前駆体に付与する高感度の感光性を付与するため望ましく、特に、下記化学式(化6)により表される有機基は、高い感度を実現するのみならず、合成も容易であるため本発明に好適である。

【0045】

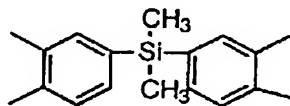
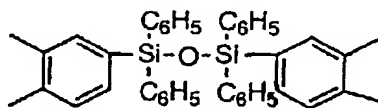
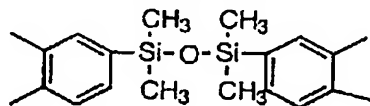
【化6】



【0046】 R^3 の一部(10モル%以上とすることが望ましい)を一般式(化5)で表される基とする場合、 R^3 の残り(すなわち、0~90モル%とすることが望ましい)は、炭素数6以下のアルキル基とすることが好ましく、特に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基が、このポリイミド前駆体を硬化させて得られるポリイミドの膜特性の点から、適している。

【0047】上述したように、本発明のポリイミド前駆体は、露光部分が硬化するネガ型感光性材料の原料として用いられる。本発明のポリイミド前駆体を含む感光性ポリイミド前駆体組成物の、ポリイミド前駆体以外の成分について、つぎに説明する。

【0048】本発明のポリイミド前駆体組成物は、上記一般式群(化24)のいずれかの式により表される繰返し単位からなる、シロキサン骨格を有するポリアミド酸を含むことが望ましい。このシロキサン含有ポリアミド*



...(化26)

【0053】また、一般式群(化24)における R^{12} は、シロキサン骨格を有する2価の有機基であり、硬化して得られるポリイミド膜の機械特性、耐熱性、および接着性の観点から、その好ましい例を、下記構造式群(化27)に挙げる。なお、分子中のすべての R^{12} が同

*酸は、硬化後のシリコンウエハ基板との接着性、特にPCT(圧力釜試験)処理後も高接着性を保つことに効果がある。このシロキサン骨格を有するポリアミド酸は、酸二無水物およびジアミンの一方または双方にシロキサン骨格を有する化合物から合成することができる。本発明には、通常、重量平均分子量が1万~20万のシロキサン含有ポリアミド酸を用いる。

【0049】本発明のポリイミド前駆体組成物におけるシロキサン含有ポリアミド酸の含有量は、接着性を向上させ、現像性を害さないようにするため、上記一般式(化1)で表される繰返し単位を有する(すなわち、酸性基A含有)ポリイミド前駆体70~99重量部に対し、1~30重量部とすることが望ましい。

【0050】なお、一般式群(化24)および(化25)における R^1 は、上述の一般式(化1)および(化2)における R^1 と同様である。

【0051】一般式群(化24)における R^{11} は、シロキサン骨格を有する4価の有機基である。硬化して得られるポリイミド膜の機械特性、耐熱性、および接着性の観点から、その好ましい例を、下記構造式群(化26)に挙げる。なお、分子中のすべての R^{11} が同じであってもよく、異なる基 R^{11} が分子中に混在していてもよい。

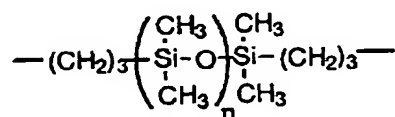
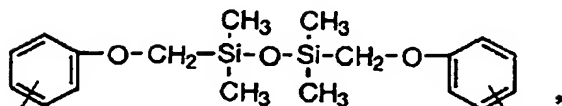
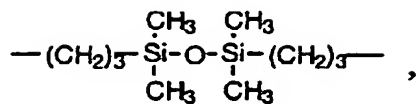
【0052】

【化26】

じであってもよく、異なる基 R^{12} が分子中に混在していてもよい。

【0054】

【化27】



(ただし、nは2~12の整数である)

...(化27)

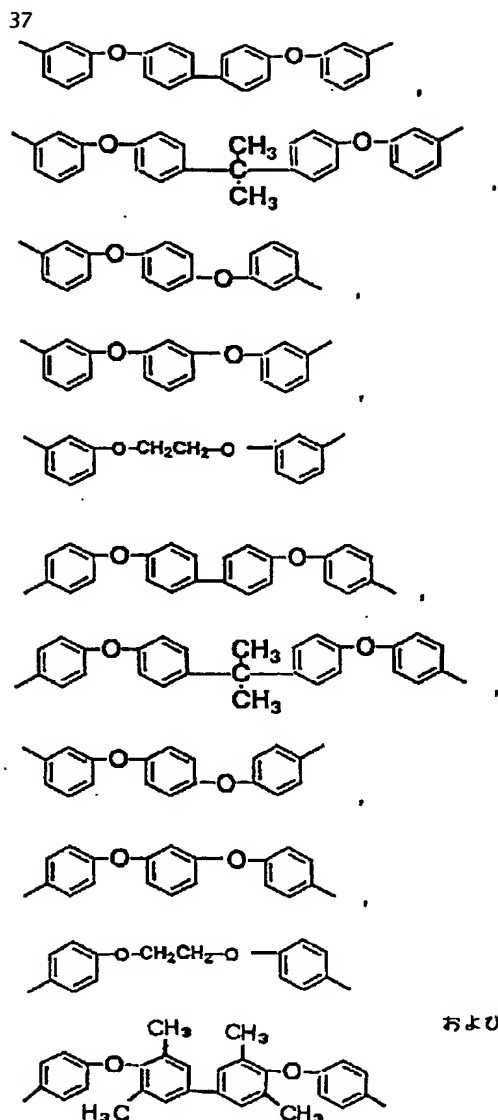
【0055】一般式群(化24)および(化25)におけるジアミン残基 R^{13} は、硬化して得られるポリイミド膜の機械特性、耐熱性、および接着性の観点から、芳香族環を含む2価の有機基であり、例えば、上記構造式群(化7)および(化9)や、下記構造式群(化36)に

20 挙げる基が好ましい。なお、分子中のすべての R^{13} が同じであってもよく、異なる基 R^{13} が分子中に混在していてもよい。

【0056】

【化36】

(20)



【0057】本発明の感光性ポリイミド前駆体組成物は、実用に供しうる感光感度を達成するため、増感剤を含むことが望ましい。増感剤の好ましい例としては、ミヒラケトン、ビス-4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ベンゾフェノン、3, 5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ビス(ジメチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-エチル-4-ピペリドン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、リボフラビントラブチレート、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、3, 5-ジメチルチオキサントン、3, 5-ジイソプロピルチオキサントン、1-フェニル-2-(エトキシカルボニル)オキシイミノプロパン-1-オン、ベンゾインエーテル、ベンゾインイソプロピルエ

40

50

ーテル、ベンズアントロン、5-ニトロアセナフテン、2-ニトロフルオレン、アントロン、1, 2-ベンズアントラキノン、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、チオキサントン-9-オン、10-チオキサントン、3-アセチルインドール、2, 6-ジ(p-ジメチルアミノベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジメチルアミノベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-(1-メチルベンゾイミダゾリル)クマリン、3-(2-ベンゾイミダゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリ

ン、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3,3-ジメチル-3H-インドール等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0058】増感剤は、本発明のポリイミド前駆体100重量部に対し、0.1~50重量部配合することが好ましく、0.3~20重量部とすることが、さらに好ましい。0.1~50重量部の範囲を逸脱すると、増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼすことがある。なお、増感剤として、1種類の化合物を用いても良いし、数種を混合して用いてもよい。

【0059】また、本発明の感光性ポリイミド前駆体組成物は、実用に供しうる感光感度を達成するため、光重合助剤を含むことが望ましい。光重合助剤としては、例えば、4-ジエチルアミノエチルベンゾエート、4-ジメチルアミノエチルベンゾエート、4-ジエチルアミノプロピルベンゾエート、4-ジメチルアミノプロピルベンゾエート、4-ジメチルアミノイソamilベンゾエート、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-(4-シアノフェニル)グリシン、4-ジメチルアミノベンゾニトリル、エチレングリコールジチオグリコレート、エチレングリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパンチオグリコレート、トリメチロールプロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールエタントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサ(3-メルカプトプロピオネート)、チオグリコール酸、 α -メルカプトプロピオン酸、t-ブチルベルオキシベンゾエート、t-ブチルベルオキシメトキシベンゾエート、t-ブチルベルオキシニトロベンゾエート、t-ブチルベルオキシエチルベンゾエート、フェニルイソプロピルベルオキシベンゾエート、ジt-ブチルジベルオキシイソフタレート、トリt-ブチルトリベルオキシトリメリテート、トリt-ブチルトリベルオキシトリメシテート、テトラt-ブチルテトラベルオキシピロメリテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルベルオキシ)ヘキサ、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルベルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-アミルベルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ヘキシルベルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,6-ジ(p-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2,6-ジ(p-アジドベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2,6-ジ(p-アジドベンザル)-4-メトキシシクロヘキサノン、2,6-

ジ(p-アジドベンザル)-4-ヒドロキシメチルシクロヘキサノン、3,5-ジ(p-アジドベンザル)-1-メチル-4-ビペリドン、3,5-ジ(p-アジドベンザル)-4-ビペリドン、3,5-ジ(p-アジドベンザル)-N-アセチル-4-ビペリドン、3,5-ジ(p-アジドベンザル)-N-メトキシカルボニル-4-ビペリドン、2,6-ジ(p-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2,6-ジ(m-アジドベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2,6-ジ(m-アジドベンザル)-4-メトキシシクロヘキサノン、2,6-ジ(m-アジドベンザル)-4-ヒドロキシメチルシクロヘキサノン、3,5-ジ(m-アジドベンザル)-N-メチル-4-ビペリドン、3,5-ジ(m-アジドベンザル)-4-ビペリドン、3,5-ジ(m-アジドベンザル)-N-アセチル-4-ビペリドン、3,5-ジ(m-アジドベンザル)-N-メトキシカルボニル-4-ビペリドン、2,6-ジ(p-アジドシンナミリデン)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2,6-ジ(p-アジドシンナミリデン)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2,6-ジ(p-アジドシンナミリデン)-4-ヒドロキシメチルシクロヘキサノン、3,5-ジ(p-アジドシンナミリデン)-N-メチル-4-ビペリドン、4,4'-ジアジドカルコン、3,3'-ジアジドカルコン、3,4'-ジアジドカルコン、4,3'-ジアジドカルコン、1,3-ジフェニル-1,2,3-プロパントリオ-2-(o-アセチル)オキシム、1,3-ジフェニル-1,2,3-プロパントリオ-2-(o-n-プロピルカルボニル)オキシム、1,3-ジフェニル-1,2,3-プロパントリオ-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1,3-ジフェニル-1,2,3-プロパントリオ-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1,3-ジフェニル-1,2,3-プロパントリオ-2-(o-ベンゾイル)オキシム、1,3-ジフェニル-1,2,3-プロパントリオ-2-(o-フェニルオキシカルボニル)オキシム、1,3-ビス(p-メチルフェニル)-1,2,3-プロパントリオ-2-(o-ベンゾイル)オキシム、1,3-ビス(p-メトキシフェニル)-1,2,3-プロパントリオ-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-(p-メトキシフェニル)-3-(p-ニトロフェニル)-1,2,3-プロパントリオ-2-(o-フェニルオキシカルボニル)オキシム等を用いることができるが、これらに限定されない。

【0060】光重合助剤は、本発明のポリイミド前駆体100重量部に対し、0.1~50重量部配合されることが好ましく、0.3~20重量部の範囲がさらに好ましい。0.1~50重量部の範囲を逸脱すると、目的とする増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響をおよぼすことがある。なお、光重合助剤とし

て、1種類の化合物を用いても良いし、数種を混合して用いてもよい。

【0061】また、本発明の感光性ポリイミド前駆体組成物は、実用に供しうる感光感度を達成するため、上述の増感剤および光重合助剤に加えて、さらに、共重合モノマーを含んでもよい。共重合モノマーは、炭素-炭素二重結合を有する化合物であり光重合反応を容易にする。共重合モノマーとしては、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート等が好ましいが、これらに限定されない。

【0062】この共重合モノマーは、本発明のポリイミド前駆体100重量部に対し、1~100重量部配合することが好ましく、3~50重量部の範囲がさらに好ましい。1~100重量部の範囲を逸脱すると、目的とする効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響をおよぼすことがある。なお、共重合モノマーとして、1種類の化合物を用いても良いし、数種を混合して用いてもよい。

【0063】本発明の感光性ポリイミド前駆体組成物は、適当な有機溶媒を含んでもよい。適当な有機溶媒をに溶解した状態であれば、溶液（ワニス）状態で使用に供することができ、成膜する際便利である。この場合に用いる溶媒としては、溶解性の観点から非プロトン性極性溶媒が望ましく、具体的には、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N-アセチル-ε-カプロラクタム、ジメチルイミダゾリジノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、γ-ブチロラクトンなどが好適な例としてあげられる。これらは単独で用いても良いし、混合系として用いることも可能である。この有機溶媒は、ポリイミド前駆体の合成反応で用いた溶媒をそのまま残留させたものでもよく、単離後のポリイミド前駆体に新たに添加したものでもよい。また、塗布性を改善するために、トルエン、キシレン、ジエチルケトン、

メトキシベンゼン、シクロペンタノン等の溶媒をポリマーの溶解性に悪影響を及ぼさない範囲で混合しても差し支えない。特に溶媒としてシクロペンタノンを用いると、シリコンウエハに対する塗布性に優れる感光性ポリイミド前駆体組成物を得ることができる。

【0064】本発明の樹脂パターン形成方法は、本発明の感光性ポリイミド前駆体組成物を用いて、フォトリソグラフィ技術により該組成物の硬化物からなるポリイミド膜を形成するものである。

【0065】本発明の樹脂パターン形成方法では、まず、支持基板表面に本発明の感光性ポリイミド前駆体組成物からなる被膜が形成される。なお、本発明の樹脂パターン形成方法では、被膜または加熱硬化後のポリイミド被膜と支持基板との接着性を向上させるため、あらかじめ支持基板表面を接着助剤で処理しておいてもよい。また、接着助剤をワニスに添加しておいてもよい。

【0066】感光性ポリイミド前駆体組成物からなる被膜は、例えば、感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスの膜を形成した後、これを乾燥させることにより形成される。ワニスの膜の形成は、ワニスの粘度などに応じて、スピンナーを用いた回転塗布、浸漬、噴霧印刷、スクリーン印刷などの手段から適宜選択された手段により行う。なお、被膜の膜厚は、塗布条件、本組成物の固形分濃度等によって調節できる。また、あらかじめ支持体上に形成した被膜を支持体から剥離してポリイミド前駆体組成物からなるシートを形成しておき、このシートを上記支持基板の表面に貼り付けることにより、上述の被膜を形成してもよい。

【0067】つぎに、この被膜に、所定のパターンのフォトリソマスクを介して光（通常は紫外線を用いる）を照射した後、塩基性水溶液により未露光部を溶解除去して、所望のレリーフ・パターンを得る。この現像工程は、通常のポジ型フォトリソ現像装置を用いて行ってもよい。

【0068】本発明の樹脂パターン形成方法では、現像液として、塩基性水溶液を用いる。なお、現像液は、塩基性を呈する水溶液であれば、1種類の化合物の水溶液でもよく、2種類以上の化合物の水溶液でもよい。塩基性水溶液は、通常、塩基性化合物を水に溶解した溶液である。塩基性化合物の濃度は、通常0. 1~50重量/重量%とするが、支持基板等への影響などから、0. 1~30重量/重量%とすることが好ましい。なお、現像液は、ポリイミド前駆体の溶解性を改善するため、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等の水溶性有機溶媒を、さらに含有していてもよい。

【0069】上記塩基性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムイオンの、水酸化物または炭酸塩や、アミン化合物などが挙げ

られ、具体的には、2-ジメチルアミノエタノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、4-ジメチルアミノ-1-ブタノール、5-ジメチルアミノ-1-ペンタノール、6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、3-ジメチルアミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、2-ジエチルアミノエタノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、2-ジイソプロピルアミノエタノール、2-ジ-n-ブチルアミノエタノール、N, N-ジベンジル-2-アミノエタノール、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール、2-(2-ジエチルアミノエトキシ)エタノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、1-ジエチルアミノ-2-プロパノール、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-t-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、3-ジエチルアミノ-1, 2-プロパンジオール、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-n-ブチルエタノールアミン、N-t-ブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、1-アミノブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、アミノメタノール、2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミンなどを用いることが好ましいが、水に可溶であり、水溶液が塩基性を呈するものであれば、これら以外の化合物を用いても構わな

い。

【0070】現像によって形成したレリーフ・パターンは、次いでリンス液により洗浄して、現像溶剤を除去する。リンス液には、現像液との混和性の良いメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、水などが好適な例としてあげられる。

【0071】上述の処理によって得られたレリーフ・パターンを、150℃から450℃までの範囲から選ばれた温度で加熱処理することにより、本発明のポリイミドからなる樹脂パターンが高解像度で得られる。この樹脂パターンは、耐熱性が高く、機械特性に優れる。

【0072】

【実施例】

<実施例1>

A. ポリイミド前駆体の合成

(1) 酸クロライドの合成

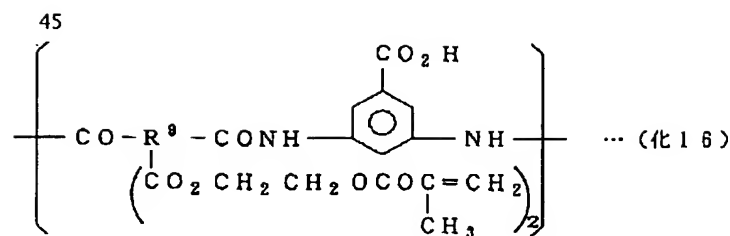
200mlの四つ口フラスコに、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA) 9.42g(0.032モル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA) 8.32g(0.064モル)、ピリジン5.06g(0.064モル)、t-ブチルカテコール0.03g、N-メチル-2-ピロリドン(NMP) 70mlを入れ60℃で攪拌すると、2時間で透明な溶液になった。この溶液を室温でその後7時間攪拌した後、フラスコを氷で冷却し、塩化チオニル 9.88g(0.083モル)を10分で滴下した。その後室温で1時間攪拌し、酸クロライドを含む溶液を得た。

【0073】(2) ポリイミド前駆体(ポリアミド酸エステル)の合成

別の200mlの四つ口フラスコに、3, 5-ジアミノ安息香酸4.72g(0.031モル)、ピリジン5.06g(0.064モル)、t-ブチルカテコール0.03g、N-メチル-2-ピロリドン(NMP) 50ml入れフラスコを氷で冷却し攪拌しながら(10℃以下を保って)、上記(1)で得た酸クロライド溶液を1時間でゆっくりと滴下した。その後室温で1時間攪拌し、1リットルの水へ投入して、析出したポリマを濾取して水で2度洗い、真空乾燥したところ、下記化学式(化16)に示す繰返し単位を有するポリアミド酸エステルが22g得られた。このポリアミド酸エステルの重量平均分子量をGPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)で測定したところ、ポリスチレン換算で44000であった。

【0074】

【化16】



(ここでR⁹は  である。)

【0075】得られたポリイミド前駆体のH¹-NMR (プロトン核磁気共鳴) スペクトルを測定したところ、1.82ppm (s, 6H, -CH₃)、4.37~4.51ppm (d, 8H, -CH₂-)、5.59~5.98ppm (d, 4H, =CH₂)、7.84~8.38ppm (m, 9H, 芳香環)、10.79ppm (s, 2H, -NH-) にピークが得られた。なお、溶媒にはジメチルスルホキシド-d₆を用いた。チャートを図1に示す。このチャートにおいて、2.15ppmおよび2.67ppmのピークは、残留する合成溶媒 (NMP) に起因するものであり、3.27ppmのピークは、混入した水に起因するものであると考えられる。

【0076】B. ポリイミド前駆体組成物の調製
得られたポリマ10gをγ-ブチロラクトン15.0g、N, N-ジメチルアセトアミド7.5gに溶解し、3, 5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)-1-メチル-4-アザシクロヘキサノン100mgと4-*

*ジエチルアミノエチルベンゾエート200mgを加えて溶解後、5μm孔のフィルタを用いて加圧濾過して、溶液状の感光性ポリイミド前駆体組成物を得た。

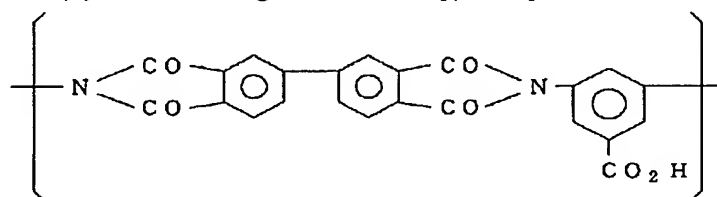
【0077】C. ポリイミド膜の評価

得られた溶液をスピナでシリコンウエハ上に回転塗布し、次いで90℃で3分間ホットプレートで乾燥して15μm厚の塗膜を得た。この塗膜を500Wの高圧水銀灯を用いて200mJ/cm² (365nmの紫外線強度) の強度で露光させた後、20℃の2.38重量%トラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (現像液) に1分間浸漬して現像し、ついで水でリンスして、半硬化状態のポリイミド前駆体膜を得た。

【0078】この膜を200℃で30分間、続いて400℃で60分間加熱して加熱硬化させ、下記化学式 (化17) により表される繰返し単位を有するポリイミドからなる厚さ10μmの膜を得た。

【0079】

【化17】



… (化17)

【0080】このポリイミド膜をシリコンウエハから剥離し、膜の伸び特性を測定したところ、伸びは9%と良好であった。また、現像後膜厚の露光量依存性を測定し、現像後膜厚が塗布膜厚の半分になる露光量を感度として、感度80mJ/cm²を得た。

【0081】また、2~3μmの厚さのポリイミド膜を形成し、赤外線吸収スペクトルを測定したところ、1780cm⁻¹にイミド基の吸収があり、2800~3600cm⁻¹にカルボキシル基の吸収が見られた。

【0082】D. 樹脂パターンの形成

さらに、工程Bで調製したポリイミド前駆体組成物を用い、上述のポリイミド膜の形成と同様にして、塗膜、露光、現像、リンスした。ただし、露光の際に、塗膜を10μm幅の縞模様のパターンを有するフォトマスクで密着被覆した。これにより、半硬化状態のポリイミド前駆

体からなる、シャープな端面を持つ10μm幅のレリーフパターンが得られた。このパターンを、上述のポリイミド膜の形成と同様に加熱処理し、ポリイミドからなる樹脂パターンを得た。

40 【0083】<実施例2>

A. ポリイミド前駆体の合成

(1) 酸クロライドの合成

200mlの四つ口フラスコに、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物 (ODPA) 10.00g (0.032モル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 8.32g (0.064モル)、ピリジン5.06g (0.064モル)、t-ブチルカテコール0.03g、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 70mlを入れ60℃で攪拌すると、30分で透明な溶液になった。この溶液を室温でその後6時間攪拌した後、フラス

コを氷で冷却し、塩化チオニル9.88g(0.083モル:1.3等量)を10分で滴下した。その後室温で1時間攪拌し、酸クロライド溶液を得た。

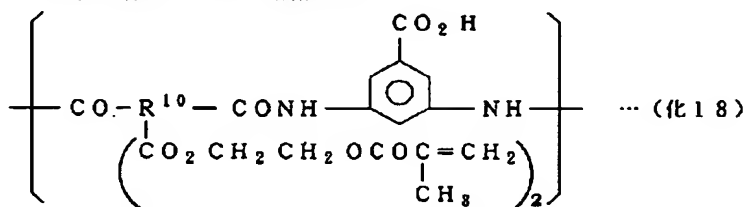
【0084】(2) ポリイミド前駆体(ポリアミド酸エステル)の合成

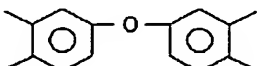
別の200mlの四つ口フラスコに、3,5-ジアミノ安息香酸4.72g(0.031モル)、ピリジン5.06g(0.064モル)、t-ブチルカテコール0.03g、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)50ml入れフラスコを氷で冷却し攪拌しながら(10℃以下を保って)、上記(1)により得た酸クロライド溶液を*

*1時間でゆっくりと滴下した。その後室温で1時間攪拌し、1リットルの水へ投入し、析出したポリマを濾取して水で2度洗い、真空乾燥したところ、下記化学式(化18)に示す繰返し単位を有するポリアミド酸エステルが20g得られた。このポリマの重量平均分子量をGPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)で測定したところ、ポリスチレン換算で39000であった。

【0085】

【化18】



(ここでR¹⁰は  である。)

【0086】得られたポリイミド前駆体のH¹-NMR(プロトン核磁気共鳴)スペクトルを測定したところ、1.79ppm(s, 6H, -CH₃)、4.32~4.45ppm(d, 8H, -CH₂-)、5.56~5.94ppm(d, 4H, =CH₂)、7.30~8.32ppm(m, 9H, 芳香環)、10.69ppm(s, 2H, -NH-)にピークが得られた。なお、溶媒にはジメチルスルホキシド-d₆を用いた。チャートを図2に示す。このチャートにおいて、2.15ppmおよび2.67ppmのピークは、残留する合成溶媒(NMP)に起因するものであり、3.27ppmのピークは、混入した水に起因するものであると考えられる。

【0087】B. 感光性ポリイミド前駆体組成物の調製
得られたポリマ10gを、γ-ブチロラクトン15.0gおよびN,N-ジメチルアセトアミド7.5gの混合溶液に溶解し、ミヒラクトン100mgと1,3-ジフェニル-1,2,3-プロパントリオン-2-(o-エ※

※トキシカルボニル)オキシム200mgを加えて溶解後、5μm孔のフィルタを用いて加圧濾過して、溶液状の感光性ポリイミド前駆体組成物を得た。

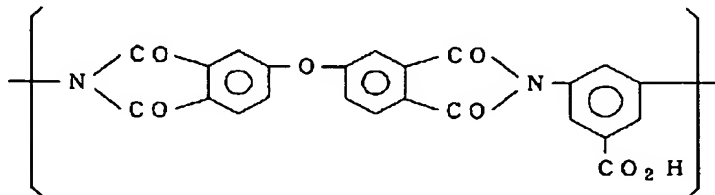
【0088】C. ポリイミド膜の評価

得られた溶液をスピナでシリコンウエハ上に回転塗布し、次いで90℃のホットプレートで3分間乾燥して15μm厚の塗膜を得た。この塗膜を、500Wの高圧水銀灯を用いて200mJ/cm²(365nmの紫外線強度)の強さで露光させた。露光後、20℃の2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(現像液)に1分間浸漬して現像し、ついで水でリンスして、半硬化状態のポリイミド前駆体膜を得た。

【0089】この膜を200℃で30分間、続いて400℃で60分間加熱して加熱硬化させ、下記化学式(化19)により表される繰返し単位を有するポリイミドからなる厚さ10μmの膜を得た。

【0090】

【化19】



...

【0091】このポリイミド膜をシリコンウエハから剥離し、膜の伸び特性を測定したところ、伸びは10%と良好であった。また、現像後膜厚の露光量依存性を測定し、現像後膜厚が塗布膜厚の半分になる露光量を感度と

して、感度90mJ/cm²を得た。

【0092】また、2~3μmの厚さのポリイミド膜を形成し、赤外線吸収スペクトルを測定したところ、1785cm⁻¹にイミド基の吸収があり、2800~360

0 cm^{-1} にカルボキシル基の吸収が見られた。

【0093】D. 樹脂パターンの形成

さらに、工程Bで調製したポリイミド前駆体組成物を用い、本実施例における工程Cのポリイミド膜の形成と同様にして、塗膜、露光、現像、リンスした。ただし、露光の際に、塗膜を $10\text{ }\mu\text{m}$ 幅の縞模様のパターンを有するフォトマスクで密着被覆した。これにより、半硬化状態のポリイミド前駆体からなる、シャープな端面を持つ $10\text{ }\mu\text{m}$ 幅のレリーフパターンが得られた。このパターンを、上述のポリイミド膜の形成と同様に加熱処理したところ、ポリイミドからなる樹脂パターンが精度よく得

＊られた。

【0094】＜実施例3～10＞表1および表2に示した酸二無水物およびアルコールを用いて、実施例1と同様にしてテトラカルボン酸ジエステルの酸クロライドを合成し、さらに表1および2に示すジアミンを実施例1と同様の反応条件で反応させてポリイミド前駆体を合成した。得られたポリイミド前駆体の重量平均分子量は、2万～4万であった。得られたポリイミド前駆体の繰返し単位を、表3および表4に示す。

【0095】

【表1】

表1 感光性ポリイミド前駆体の組成

実施例	酸二無水物 (モル比)	ジアミン (モル比)	アルコール (モル比)
3	3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (100)	3,5-ジアミノ安息香酸 (50) 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(50)	2-ヒドロキシエチルメタクリレート (200)
4	3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (100)	3,5-ジアミノ安息香酸 (70) 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (30)	2-ヒドロキシエチルメタクリレート (200)
5	3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (100)	2,4-ジアミノフェノール (95) ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン (5)	2-ヒドロキシエチルメタクリレート (200)
6	3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (100)	4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル (50) 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(50)	2-ヒドロキシエチルメタクリレート (200)

【0096】

【表2】

表2 感光性ポリイミド前駆体の組成

実施例	酸二無水物 (モル比)	ジアミン (モル比)	アルコール (モル比)
7	4,4'-オキシジフタル 酸二無水物 (100)	3,5-ジアミノ安息香酸 (50) 4,4'-ジアミノジフェニ ルエーテル(50)	2-ヒドロキシエチ ルメタクリレート (200)
8	4,4'-オキシジフタル 酸二無水物 (100)	3,5-ジアミノ安息香酸 (70) 4,4'-ジアミノジフェ ニルエーテル (30)	2-ヒドロキシエチ ルメタクリレート (200)
9	4,4'-オキシジフタル 酸二無水物 (100)	2,4-ジアミノフェノール (95) ビス(3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン (5)	2-ヒドロキシエチ ルメタクリレート (200)
10	4,4'-オキシジフタル 酸二無水物 (100)	4,4'-ジアミノ-3,3'- ジヒドロキシビフェニル (50) 4,4'-ジアミノジフェニ ルエーテル(50)	2-ヒドロキシエチ ルメタクリレート (200)

【0097】

30【表3】

表 3

実施例	繰り返し単位 (モル%)	
3, 7	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ -\text{CO}-\text{R}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}- \\ \\ (\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}=\text{CH}_2) \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad 2$ <p>(50)</p>	$\begin{array}{c} -\text{CO}-\text{R}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}- \\ \\ (\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}=\text{CH}_2) \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad 2$ <p>(50)</p>
4, 8	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \\ -\text{CO}-\text{R}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}- \\ \\ (\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}=\text{CH}_2) \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad 2$ <p>(70)</p>	$\begin{array}{c} -\text{CO}-\text{R}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}- \\ \\ (\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}=\text{CH}_2) \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad 2$ <p>(30)</p>

【0098】

【表4】

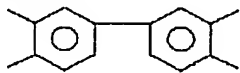
表 4

実施例	繰返し単位 (モル%)	
5. 9	$\begin{array}{c} \text{---CO---R---CONH---} \langle \text{C}_6\text{H}_3\text{---NH---} \rangle \\ \text{OH} \\ \left(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC(=CH}_2\text{)CH}_3 \right)_2 \end{array}$ <p>(95)</p>	$\begin{array}{c} \text{---CO---R---CONH---(CH}_2\text{)}_3\text{---Si(CH}_3\text{)}_2\text{---O---Si(CH}_3\text{)}_2\text{---(CH}_2\text{)}_3\text{---NH---} \\ \left(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC(=CH}_2\text{)CH}_3 \right)_2 \end{array}$ <p>(5)</p>
6. 10	$\begin{array}{c} \text{---CO---R---CONH---} \langle \text{C}_6\text{H}_2\text{(OH)}_2\text{---C}_6\text{H}_2\text{(OH)}_2\text{---NH---} \rangle \\ \left(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC(=CH}_2\text{)CH}_3 \right)_2 \end{array}$ <p>(50)</p>	$\begin{array}{c} \text{---CO---R---CONH---} \langle \text{C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---NH---} \rangle \\ \left(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC(=CH}_2\text{)CH}_3 \right)_2 \end{array}$ <p>(50)</p>

【0099】なお、表3および表4に示した構造式におけるRは、実施例3～6では下記構造式(化20)に示される基であり、実施例7～10では下記構造式(化21)に示される基である。また、表3および表4における()内の数値は、各繰返し単位の、ポリイミド前駆体一分子中に占める割合(モル%)である。

【0100】

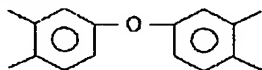
【化20】



…(化20)

【0101】

【化21】



…(化21)

20

【0102】得られたポリイミド前駆体を、実施例1と同様にして、溶媒に溶解し、増感剤および光重合助剤を添加して(実施例6および10ではさらに共重合モノマを添加して)感光性ポリイミド前駆体組成物を調製し、実施例1と同様にして成膜し、解像度、感度、現像時間、膜の伸び、膜の接着性を検討した結果を、表5および表6に示す。なお、表5および表6では、感光性ポリイミド前駆体100重量部当たりの各添加物の添加量を()内に示した。

【0103】

【表5】

30

表5 感光性ポリイミド前駆体の特性評価

実施例	増感剤 (重量部)	光重合助剤 (重量部)	重合モノマ (重量部)	特性				
				解像度	感度	硬化率	伸び	接着性
3	ミトラケトン (1)	N-フェニルグリシン (2)	なし	良好	良好	良好	良好	良好
4	7-ジエチルアミノ-4- メチルマリリン (2)	3, 3', 4, 4'- テトラ(メ-ブチルベ ルオキシカルボニル) ベンゾフェノン (2)	なし	良好	良好	良好	良好	良好
5	ベンズアントロン (0.5)	4-ジエチルアミノエ チルベンゾエート (1)	なし	良好	良好	良好	良好	良好
6	2, 6-ジ(p-ジメチ ルアミノベンザル)-4 -カルボキシシクロヘキ サノン (2)	2, 6-ジ(p-アジ ドベンザル)-4-カル ボキシシクロヘキサ ノン (2)	テトラエチレンジアコ ールジメタクリレート (5)	良好	良好	良好	良好	良好

【0104】

【表6】

実施例	増感剤 (重量部)	光重合助剤 (重量部)	共重合モノマ (重量部)	特性				
				解像度	感度	現像時間	伸び	接着性
7	ミトラケトン (1)	N-フェニルグリシン (2)	なし	良好	良好	良好	良好	良好
8	7-ジエチルアミノ-4- メチルカマリシン (2)	3, 3', 4, 4'- テトラ(tert-ブチルペ ルオキシカルボニル) ベンゾフェノン (2)	なし	良好	良好	良好	良好	良好
9	ベンゾアゾトロソ (0.5)	4-ジエチルアミノエ チルベンゾエート (1)	なし	良好	良好	良好	良好	良好
10	2, 6-ジ(p-ジメチ ルアミノベンザル)-4 -カルボキシシクロヘキ サノ (2)	2, 6-ジ(p-7ジ ドベンザル)-4-カル ボキシシクロヘキサ ノ (2)	テトラエチレングリコ -ルジメタクリレート (5)	良好	良好	良好	良好	良好

【0105】なお、成膜、評価条件は実施例1と同様とし、膜厚は10～20μmとした。解像度は、10μmのスルーホールを解像したものを「良好」とし、感度は、現像後の膜厚が塗布膜厚の半分になる露光量が、100mJ/cm²以下であるものを「良好」とした。また、現像時間は、テトラメチルアンモニウムウヒドロキシド2.38重量%水溶液からなる現像液により1分以内に現像できるものを「良好」とし、膜の伸びについては、最終的に得られたポリイミド膜の伸びが8%以上のものを「良好」とした。また、接着性については、最終的に加熱硬化させて得られたシリコンウエハ上のポリイミド膜に対してセロハンテープテスト(JISD-02

02)を行ない、剥がれが認められないものを「良好」とした。

【0106】＜実施例11～12＞表7に示した酸二無水物の混合物とアルコールの混合物とを用い、実施例1と同様にしてテトラカルボン酸ジエステルの酸クロライドを合成し、さらに表7に示すジアミンの混合物を酸クロライド溶液に添加して実施例1と同様にして反応させ、表8に示す繰返し単位のポリイミド前駆体を合成した。得られたポリイミド前駆体の重量平均分子量は、2万～4万であった。

【0107】

【表7】

表7 感光性ポリイミド前駆体の組成

実施例	酸二無水物 (モル比)	ジアミン (モル比)	アルコール (モル比)
11	3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(50) 無水ピロメリット酸二無水物(50)	3,5-ジアミノ安息香酸(50) 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(50)	2-ヒドロキシエチルメタクリレート(100) エタノール(100)
12	4,4'-オキシジフタル酸二無水物(50) 無水ピロメリット酸二無水物(50)	3,5-ジアミノ安息香酸(50) 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(50)	2-ヒドロキシエチルメタクリレート(100) エタノール(100)

【0108】

* * 【表8】
表 8

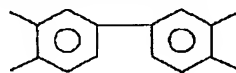
実施例	繰り返し単位 (モル%)	
11, 12	 (25)	 (25)
	 (25)	 (25)

【0109】なお、表8に示した構造式におけるRとして、実施例11のポリイミド前駆体では下記構造式群(化22)に示される2種の基が混在(モル比1:1)しており、実施例12のポリイミド前駆体では下記構造式群(化23)に示される2種の基が混在(モル比1:※40

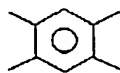
※1)している。また、表8における()内の数値は、各繰り返し単位の、ポリイミド前駆体一分子中に占める割合(モル%)である。

【0110】

【化22】



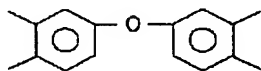
および



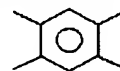
…(化22)

【0111】

★ ★ 【化23】



および



…(化23)

【0112】得られたポリイミド前駆体を、実施例1と同様にして、溶媒に溶解し、増感剤、光重合助剤、および共重合モノマを添加して感光性ポリイミド前駆体組成

物を調製し、実施例1と同様にして成膜し、解像度、感度、現像時間、膜の伸び、膜の接着性を検討した結果を、表9に示す。なお、成膜、評価条件および評価基準

は実施例3～10と同様とした。表5および表6と同様、表9においても、感光性ポリイミド前駆体100重量部当たりの各添加物の添加量を()内に示した。 *

表9 感光性ポリイミド前駆体の特性評価

実施例	増感剤 (重量部)	光重合助剤 (重量部)	重合モノマ (重量部)	特性				
				解像度	感度	硬化時間	伸び	接着性
11	2,4-ジエチルチオキサントロン (1)	1,3-ジフェニル-1,2,3-プロパントリオン-2-(オ-エトキシカルボニル)オキシム(3)	テトラエチレングリコールジアクリレート (8)	良好	良好	良好	良好	良好
12	2,4-ジメチルチオキサントロン (1)	1,3-ジフェニル-1,2,3-プロパントリオン-2-(オ-エトキシカルボニル)オキシム(3)	テトラエチレングリコールジアクリレート (8)	良好	良好	良好	良好	良好

【0114】<実施例13～27>表10～12に示した酸二無水物およびアルコールを用い、実施例1と同様にしてテトラカルボン酸ジエステルの酸クロライドを合成し、さらに表10～12に示すジアミンを、実施例1と同様の反応条件で反応させて、表13に示す繰返し単位からなるポリイミド前駆体を合成した。得られたポリイミド前駆体の重量平均分子量は、1万～4万であった。

【0115】

【表10】

表10 感光性ポリイミド前駆体の組成

実施例	酸二無水物 (モル比)	ジアミン (モル比)	アルコール (モル比)
13	3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(100)	3,5-ジ'アミノ安息香酸(70) 4,4'-ジ'アミノジ'フェニルエーテル(30)	2-ヒト'ロキシエチル メタクリレート(100) メタノール(100)
14	3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(100)	3,5-ジ'アミノ安息香酸(70) 4,4'-ジ'アミノジ'フェニルエーテル(30)	2-ヒト'ロキシエチル メタクリレート(140) n-ブタノール(60)
15	3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(100)	4,4'-ジ'アミノジ'フェニルエーテル-2-カルボン酸(70) 4,4'-ジ'アミノジ'フェニルエーテル(30)	2-ヒト'ロキシエチル メタクリレート(200)
16	3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(100)	4,4'-ジ'アミノジ'フェニルメタン-3,3'-ジ'カルボン酸(70) 4,4'-ジ'アミノジ'フェニルエーテル(30)	2-ヒト'ロキシエチル メタクリレート(200)
17	3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(100)	3,5-ジ'アミノ安息香酸(70) 4,4'-ジ'アミノジ'フェニルエーテル(30)	2-ヒト'ロキシエチル アクリレート(200)

【表 11】

表 11 感光性ポリイミド前駆体の組成

実施例	酸二無水物 (モル比)	ジアミン (モル比)	アルコール (モル比)
18	4,4'-オキシフ タル酸二無水物 (100)	3,5-ジ'アミノ安息 香酸(70) 4,4'-ジ'アミノジ フェニルエーテル(30)	2-ヒト'ロキシエチル マタクリレート (100) メタノール (100)
19	4,4'-オキシフ タル酸二無水物 (100)	3,5-ジ'アミノ安息 香酸(70) 4,4'-ジ'アミノジ フェニルエーテル(30)	2-ヒト'ロキシエチル マタクリレート (140) n-ブ'タノール(60)
20	4,4'-オキシフ タル酸二無水物 (100)	4,4'-ジ'アミノジ フェニルエーテル-2-カル ボ'ン酸(70) 4,4'-ジ'アミノジ フェニルエーテル(30)	2-ヒト'ロキシエチル マタクリレート (200)
21	4,4'-オキシフ タル酸二無水物 (100)	4,4'-ジ'アミノジ フェニルメタン-3,3'- ジ'カルボ'ン酸(70) 4,4'-ジ'アミノジ フェニルエーテル(30)	2-ヒト'ロキシエチル マタクリレート (200)
22	4,4'-オキシフ タル酸二無水物 (100)	3,5-ジ'アミノ安息 香酸(70) 4,4'-ジ'アミノジ フェニルエーテル(30)	2-ヒト'ロキシエチル アクリレート (200)

【0117】

【表 12】

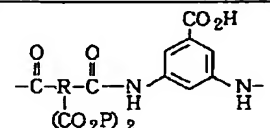
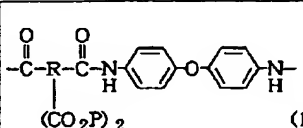
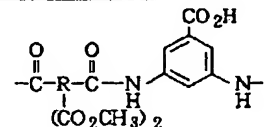
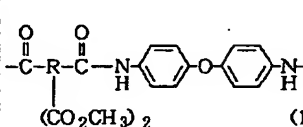
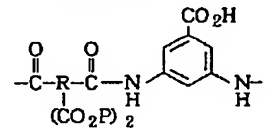
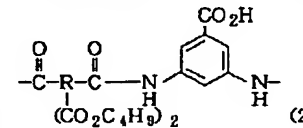
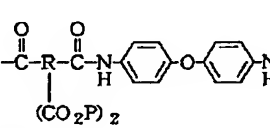
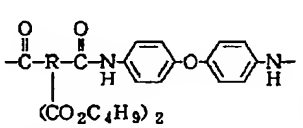
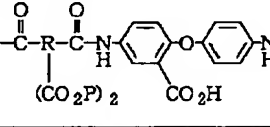
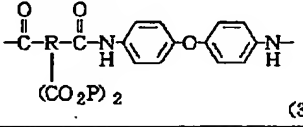
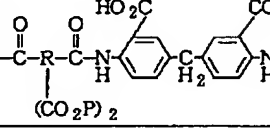
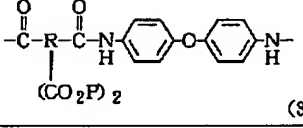
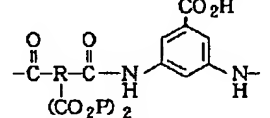
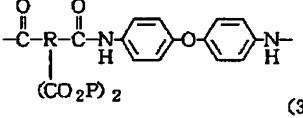
表 12 感光性ポリイミド前駆体の組成

実施例	酸二無水物 (モル比)	ジアミン (モル比)	アルコール (モル比)
23	3,3',4,4'- ジ'フェニルスホンテ トラカルボ'ン酸二 無水物(100)	3,5-ジ'アミノ安息 香酸(70) 4,4'-ジ'アミノジ フェニルエーテル(30)	2-ヒト'ロキシエチル マタクリレート (100) メタノール (100)
24	3,3',4,4'- ジ'フェニルスホンテ トラカルボ'ン酸二 無水物(100))	3,5-ジ'アミノ安息 香酸(70) 4,4'-ジ'アミノジ フェニルエーテル(30)	2-ヒト'ロキシエチル マタクリレート (140) n-ブ'タノール(60)
25	3,3',4,4'- ジ'フェニルスホンテ トラカルボ'ン酸二 無水物(100)	4,4'-ジ'アミノジ フェニルエーテル-2-カル ボ'ン酸(70) 4,4'-ジ'アミノジ フェニルエーテル(30)	2-ヒト'ロキシエチル マタクリレート (200)
26	3,3',4,4'- ジ'フェニルスホンテ トラカルボ'ン酸二 無水物(100)	4,4'-ジ'アミノジ フェニルメタン-3,3'- ジ'カルボ'ン酸(70) 4,4'-ジ'アミノジ フェニルエーテル(30)	2-ヒト'ロキシエチル マタクリレート (200)
27	3,3',4,4'- ジ'フェニルスホンテ トラカルボ'ン酸二 無水物(100)	3,5-ジ'アミノ安息 香酸(70) 4,4'-ジ'アミノジ フェニルエーテル(30)	2-ヒト'ロキシエチル アクリレート (200)

30 【0118】

【表 13】

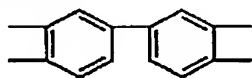
表 1 3

実施例	繰返し単位 (モル比)	
13, 18, 23	 (35)	 (15)
	 (35)	 (15)
14, 19, 24	 (49)	 (21)
	 (21)	 (9)
15, 20, 25	 (70)	 (30)
16, 21, 26	 (70)	 (30)
17, 22, 27	 (70)	 (30)

【0119】なお、表13に示した構造式におけるRは、実施例13～17では下記構造式(化28)で示される基であり、実施例18～22では下記構造式(化29)で示される基であり、実施例23～27では下記構造式(化30)で示される基である。

【0120】

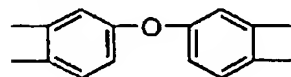
【化28】



...(化28)

【0121】

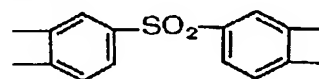
【化29】



...(化29)

*【0122】

【化30】



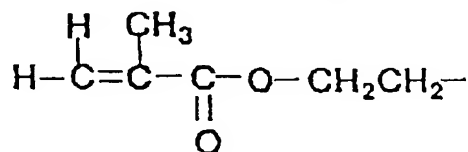
...(化30)

【0123】また、表13に示した構造式におけるPは、実施例13～16、18～21、22～27では、下記構造式(化31)で示される基であり、実施例17、22、27では、下記構造式(化32)で示される基である。

【0124】

【化31】

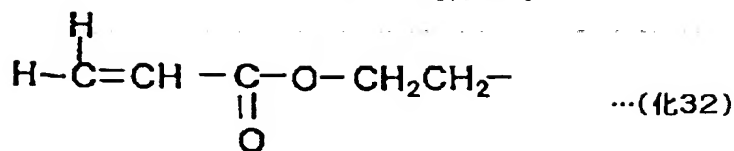
*



...(化31)

【0125】

* * 【化32】



【0126】得られたポリイミド前駆体を、実施例1と同様にして、溶媒に溶解し、増感剤、光重合助剤、および共重合モノマを添加して感光性ポリイミド前駆体組成物を調製し、実施例1と同様にして成膜し、解像度、感度、現像時間、膜の伸び、膜の接着性を検討した結果を、表14～16に示す。なお、成膜、評価条件および※

※評価基準は実施例3～10と同様とした。各表において、()内の数値は、感光性ポリイミド前駆体100重量部当たりの各添加物の添加量である。

【0127】

【表14】

表14 感光性ポリイミド前駆体組成物の特性評価

実施例	増感剤 (重量部)	光重合助剤 (重量部)	共重合 モノマ (重量部)	特性				
				解像度	感度	現像時間	伸び	接着性
13	ミチラン(2)	N-フェニルグリシン(2)	テトラエチレン グリコールジ アクリレート (10)	良好	良好	良好	良好	良好
14	7-ジエチルアミノ -4-メチルキノリン (2)	3,3',4,4'-テトラ (1-フェニル)エチン ジフェニル (2)	テトラエチレン グリコールジ アクリレート (10)	良好	良好	良好	良好	良好
15	ベンズアントロン (0.5)	4-ジエチルアミノフェニル エーテル(1)	テトラエチレン グリコールジ アクリレート (10)	良好	良好	良好	良好	良好
16	7-ジエチルアミノ -4-メチルキノリン (1)	1,3-ジフェニル 1,2,3-トリ 2-(0-エチンカルボ ニル)オキシム(3)	テトラエチレン グリコールジ アクリレート (10)	良好	良好	良好	良好	良好
17	7-ジエチルアミノ -4-メチルキノリン (3)	1,3-ジフェニル 1,2,3-トリ 2-(0-エチンカルボ ニル)オキシム(3)	テトラエチレン グリコールジ アクリレート (10)	良好	良好	良好	良好	良好

【0128】

【表15】

表15 感光性ポリイミド前駆体組成物の特性評価

実施例	増感剤 (重量部)	光重合助剤 (重量部)	共重合 モノ (重量部)	特性				
				解像度	感度	現像時間	伸び	接着性
18	ミラト(2)	N-フェニルグリシン(2)	テトラヒレン クリコルシ アクリレート (10)	良好	良好	良好	良好	良好
19	7-シ'エチルアミノ -4-メチルカマリン (2)	3,3',4,4'-テトラ (t-7'フェル'ルオキシカル ホ'ニル)ベンゾ'フェノン (2)	テトラヒレン ク'リコルシ' アクリレート (10)	良好	良好	良好	良好	良好
20	ヘ'ンス'アントロン (0.5)	4-シ'エチルアミノエチルヘ' ンゾ'イト(1)	テトラヒレン ク'リコルシ' アクリレート (10)	良好	良好	良好	良好	良好
21	7-シ'エチルアミノ -4-メチルカマリン (1)	1,3-シ'フェニル- 1,2,3-7'ロバ'ントリオ ン-2-(0-エトキシカルホ' ニル)オキシム(3)	テトラヒレン ク'リコルシ' アクリレート (10)	良好	良好	良好	良好	良好
22	7-シ'エチルアミノ -4-メチルカマリン (3)	1,3-シ'フェニル- 1,2,3-7'ロバ'ントリオ ン-2-(0-エトキシカルホ' ニル)オキシム(3)	テトラヒレン ク'リコルシ' アクリレート (10)	良好	良好	良好	良好	良好

【0129】

【表16】

表16 感光性ポリイミド前駆体組成物の特性評価

実施例	増感剤 (重量部)	光重合助剤 (重量部)	共重合 モノ (重量部)	特性				
				解像度	感度	現像時間	伸び	接着性
23	ヒタトン(2)	N-フェニルグリシン(2)	テトラエチレン グリコールジ アクリレート (10)	良好	良好	良好	良好	良好
24	7-ジイソプロピルアミノ -4-メチルキノリン (2)	3,3',4,4'-テトラ (1-7'フェニル)オキシカル ボキシベンゾフェノン (2)	テトラエチレン グリコールジ アクリレート (10)	良好	良好	良好	良好	良好
25	ベンズアントロン (0.5)	4-ジイソプロピルアミノ ベンゾート(1)	テトラエチレン グリコールジ アクリレート (10)	良好	良好	良好	良好	良好
26	7-ジイソプロピルアミノ -4-メチルキノリン (1)	1,3-ジフェニル 1,2,3-7'ロハントリオ ン-2-(0-イソキシルホ ニル)オキシム(3)	テトラエチレン グリコールジ アクリレート (10)	良好	良好	良好	良好	良好
27	7-ジイソプロピルアミノ -4-メチルキノリン (3)	1,3-ジフェニル 1,2,3-7'ロハントリオ ン-2-(0-イソキシルホ ニル)オキシム(3)	テトラエチレン グリコールジ アクリレート (10)	良好	良好	良好	良好	良好

【0130】＜実施例28＞

＊リアミド酸エステルを合成した。

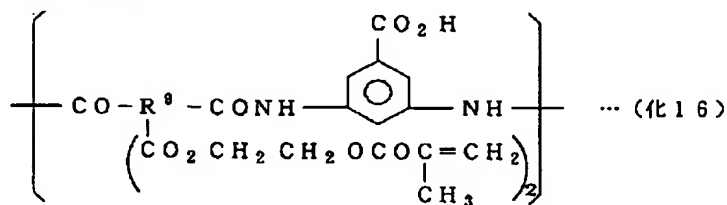
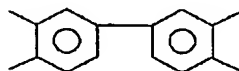
A. ポリアミド酸エステルの合成

【0131】

実施例1と同様にして、実施例1で合成したものと

【化16】

同じ、下記化学式(化16)に示す繰返し単位を有するボ＊

(ここでR⁹は

である。)

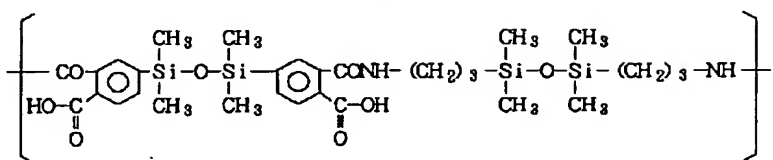
【0132】B. シロキサン含有ポリアミド酸の合成
100mlの四つ口フラスコに、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)酸無水物) - 1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(SXDA) 10.00g (0.0234モル)と、NMP 29mlとを入れ25℃で攪拌しながら、1,3-ビス(3-アミノプロピ

ル)テトラメチルジシロキサン5.82g(0.0234モル)をさらに加えて、攪拌を続けたところ、2時間で透明な溶液になった。この溶液を50mlのNMPで薄め、1リットルの水に投入して、析出したポリマを濾取し、水で2度洗い、真空乾燥して、下記化学式(化33)で示される繰返し単位を有するポリアミド酸を13

g得た。このポリアミド酸の重量平均分子量をGPCで測定したところ、ポリスチレン換算で20000であった。

*【0133】
【化33】

*



…(化33)

【0134】C. ポリイミド前駆体組成物の調製
工程Aで得られたポリアミド酸エステル9gと、工程Bで得られたポリアミド酸1gとを、γ-ブチロラクトン15.0gに溶解し、3,5-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)-1-メチル-4-アザシクロヘキサノン100mgと4-ジエチルアミノエチルベンゾエート200mgとをさらに加えて溶解させた後、5μm孔のフィルタを用いて加圧濾過し、溶液状の感光性ポリイミド前駆体組成物を得た。

【0135】D. ワニスの粘度安定性の評価
得られた感光性ポリイミド前駆体組成物溶液(ワニス)を褐色瓶に入れ、25℃で粘度を測定したところ4.50mPa・sであった。その後、このワニスを室温で1週間保存したところ、ワニスはゲル化することなく、25℃での粘度も4.60mPa・sとあまり変化せず、安定していた。

【0136】E. ポリイミド膜の評価
得られた溶液(ワニス)を用いて実施例1と同様に成膜し、シリコンウエハ上に厚さ10μmのポリイミド膜を得た。このポリイミド膜の接着性をセロハンテープテスト(JISD-0202)で測定したところ、剥がれは認められなかった。さらに、このポリイミド膜を形成したシリコンウエハにPCT処理(125℃、2.3気圧)を500時間行った後、再度接着性を測定したが、剥がれは全く認められなかった。一方、このポリイミド膜をシリコンウエハから剥離し、膜の伸び特性を測定したところ、伸びは9%と良好であった。また、現像後膜厚の露光量※

10※依存性を測定し、現像後膜厚が塗布膜厚の半分になる露光量を感度として、感度80mJ/cm²を得た。

【0137】なお、2~3μmの厚さのポリイミド膜を同様の手法により形成し、その赤外線吸収スペクトルを測定したところ、1780cm⁻¹にイミド基の吸収があり、2800~3600cm⁻¹にカルボキシル基の吸収が見られた。

【0138】F. 樹脂パターン形成

さらに、工程Cで調製したポリイミド前駆体組成物を用い、工程Eと同様にして、塗膜、露光、現像、リンスした。ただし、露光の際に、塗膜を10μm幅の縞模様のパターンを有するフォトマスクで密着被覆した。これにより、半硬化状態のポリイミド前駆体からなる、シャープな端面を持つ10μm幅のレリーフパターンが得られた。このパターンを、上述のポリイミド膜の形成と同様に加熱処理したところ、ポリイミドからなる樹脂パターンが精度良く得られた。

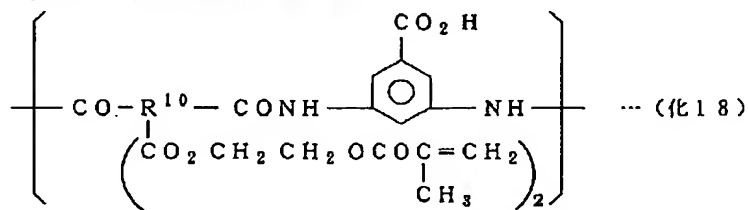
【0139】<実施例29>

A. ポリアミド酸エステルの合成

実施例2と同様にして、実施例2で合成したものと同じ、下記化学式(化18)に示す繰返し単位からなるポリアミド酸エステルを20g得た。このポリマの重量平均分子量をGPCで測定したところ、ポリスチレン換算で39000であった。

【0140】

【化18】

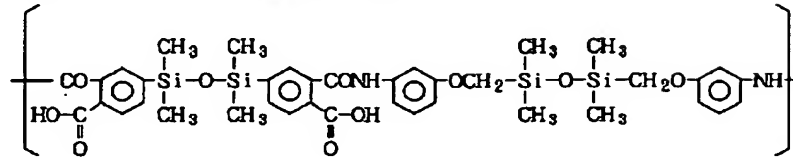


(ここでR¹⁰は  である。)

【0141】B. シロキサン含有ポリアミド酸の合成
100mlの四つ口フラスコに、SXDA10.00g(0.0234モル)と、NMP29mlとを入れ25℃で攪拌しながら、1,3-ビス(m-アミノフェノ

キシメチル)テトラメチルジシロキサン8.85g(0.0234モル)をさらに加えて、攪拌を続けたところ、2時間で透明な溶液になった。この溶液を50mlのNMPで薄め、1リットルの水へ投入して、析出し

たポリマを濾取し、水で2度洗い、真空乾燥し、下記化学式(化34)で示される繰返し単位を有するポリアミド酸13gを得た。このポリアミド酸の重量平均分子量をGPCで測定したところ、ポリスチレン換算で200*



... (化34)

【0143】C. ポリイミド前駆体組成物の調製
工程Aで得られたポリアミド酸エステル9gと、工程Bで得られたシロキサン含有ポリアミド酸1gとを、γ-ブチロラクトン15.0gに溶解し、ミヒラクトン100mgと1,3-ジフェニル-1,2,3-プロパントリオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム200mgとをさらに加えて溶解した後、5μm孔のフィルタを用いて加圧濾過し、溶液状の感光性ポリイミド前駆体組成物を得た。

【0144】D. ワニスの粘度安定性の評価
得られた感光性ポリイミド前駆体組成物溶液(ワニス)を褐色瓶に入れ、25℃で粘度を測定したところ4.10mPa・sであった。その後、このワニスを室温で1週間保存したところ、ワニスはゲル化することなく、また、25℃での粘度も4.20mPa・sとあまり変化せず、安定していた。

【0145】E. ポリイミド膜の評価
得られた溶液(ワニス)を用いて実施例1と同様に成膜し、シリコンウエハ上に厚さ10μmのポリイミド膜を得、実施例28と同様にして評価したところ、実施例28と同様の強い接着性を示し、伸びは10%とさらに良好であった。また、感度は90mJ/cm²であった。

【0146】なお、2~3μmの厚さのポリイミド膜を同様の手法により形成し、赤外線吸収スペクトルを測定したところ、1785cm⁻¹にイミド基の吸収があり、2800~3600cm⁻¹にカルボキシル基の吸収が見られた。

【0147】F. 樹脂パターンの形成
さらに、工程Cで調製したポリイミド前駆体組成物を用い、工程Eと同様にして、塗膜、露光、現像、リンスした。ただし、露光の際に、塗膜を10μm幅の縞模様のパターンを有するフォトマスクで密着被覆した。これにより、半硬化状態のポリイミド前駆体からなる、シャープな端面を持つ10μm幅のレリーフパターンが得られた。このパターンを、上述のポリイミド膜の形成と同様に加熱処理したところ、ポリイミドからなる樹脂パターンが精度良く得られた。

【0148】<実施例30~39>実施例1の工程Aと同様にして、表17および表18に示した酸二無水物およびアルコールを用いてテトラカルボン酸ジエステルの

*00であった。

【0142】

【化34】

酸クロライドを合成し、さらに表17および18に示すジアミンを反応させて、ポリアミド酸エステルを合成した。得られたポリアミド酸エステルの重量平均分子量は2万~4万であった。

【0149】

【表17】

表17 感光性ポリイミド前駆体の組成

実施例	酸二無水物 (モル比)	ジアミン (モル比)	アルコール (モル比)
30	3,3',4,4'- ビスフェニルテトラカル ボン酸二無水 物(100)	3,5-ジアミノ安 息香酸(50) 4,4'-ジアミノ ジフェニルエーテル (50)	2-ヒドロキシエチ ルメタクリレート (200)
31	3,3',4,4'- ビスフェニルテトラカル ボン酸二無水 物(100)	3,5-ジアミノ安 息香酸(70) 4,4'-ジアミノ ジフェニルエーテル (30)	2-ヒドロキシエチ ルメタクリレート (200)
32	3,3',4,4'- ビスフェニルテトラカル ボン酸二無水 物(100)	3,5-ジアミノ安 息香酸(50) 4,4'-ジアミノ ジフェニルエーテル (50)	2-ヒドロキシエチ ルメタクリレート (100) n-ブタノール (100)
33	3,3',4,4'- ビスフェニルテトラカル ボン酸二無水 物(100)	3,5-ジアミノ安 息香酸(70) 4,4'-ジアミノ ジフェニルエーテル (30)	2-ヒドロキシエチ ルメタクリレート (100) n-ブタノール (100)
34	3,3',4,4'- ビスフェニルテトラカル ボン酸二無水 物(100)	4,4'-ジアミノ 3,3'-ジヒドロ キシフェニル (100)	2-ヒドロキシエチ ルメタクリレート (200)

【表18】

表18 感光性ポリイミド前駆体の組成

実施例	酸二無水物 (モル比)	ジアミン (モル比)	アルコール (モル比)
35	4,4'-オキシジフ タル酸二無水物 (100)	3,5-ジ'アミノ安 息香酸(50) 4,4'-ジ'アミノ シ'フェニルエーテル (50)	2-ヒト'ロキシエチ ルメタクリレート (200)
36	4,4'-オキシジフ タル酸二無水物 (100)	3,5-ジ'アミノ安 息香酸(70) 4,4'-ジ'アミノ シ'フェニルエーテル (30)	2-ヒト'ロキシエチ ルメタクリレート (200)
37	4,4'-オキシジフ タル酸二無水物 (100)	3,5-ジ'アミノ安 息香酸(50) 4,4'-ジ'アミノ シ'フェニルエーテル (50)	2-ヒト'ロキシエチ ルメタクリレート (100) n-ブ'タノール (100)
38	4,4'-オキシジフ タル酸二無水物 (100)	3,5-ジ'アミノ安 息香酸(70) 4,4'-ジ'アミノ シ'フェニルエーテル (30)	2-ヒト'ロキシエチ ルメタクリレート (100) n-ブ'タノール (100)
39	4,4'-オキシジフ タル酸二無水物 (100)	4,4'-ジ'アミノ- 3,3'-ジ'ヒト'ロ キシ'フェニル (100)	2-ヒト'ロキシエチ ルメタクリレート (200)

(40)

特開平10-95848

78

【0151】また、表19および表20に示した酸二無水物、ジアミンを用い、実施例28の工程Bと同様にし、表21に示す繰返し単位からなるシロキサン含有ポリアミド酸を合成した。得られたポリアミド酸の重量平均分子量は1万～4万であった。

【0152】

【表19】

10

20

30

表 19 ポリアミド酸の組成

実施例	酸二無水物 (モル比)	ジアミン (モル比)
30, 35	1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)酸無水物)-1,1,3,3-テトラメチルシロキサン(100)	1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルシロキサン(100)
31	1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)酸無水物)-1,1,3,3-テトラメチルシロキサン(50) 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(50)	1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルシロキサン(100)
32	1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)酸無水物)-1,1,3,3-テトラメチルシロキサン(50) 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(50)	1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルシロキサン(50) 4,4'-ジ(4-アミノフェニル)エーテル(50)
33, 38	1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)酸無水物)-1,1,3,3-テトラメチルシロキサン(100)	4,4'-ジ(4-アミノフェニル)エーテル(100)
34	3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(100)	1,3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)テトラメチルシロキサン(100)

【0153】

【表20】

表 20 ポリアミド酸の組成

実施例	酸二無水物 (モル比)	ジアミン (モル比)
36	1,3-ビス(3,4-ジ'カルキフェニル酸無水物)-1,1,3,3-テトラメチルシロキサン(50) 4,4'-オキシ'フタル酸二無水物(50)	1,3-ビス(3-アミノ'ロピ'ル)テトラメチルシロキサン(100)
37	1,3-ビス(3,4-ジ'カルキフェニル酸無水物)-1,1,3,3-テトラメチルシロキサン(50) 4,4'-オキシ'フタル酸二無水物(50)	1,3-ビス(3-アミノ'ロピ'ル)テトラメチルシロキサン(50) 4,4'-ジ'アミノ'フェニルエーテル(50)
39	4,4'-オキシ'フタル酸二無水物(100)	1,3-ビス(3-アミノ'フェニル)テトラメチルシロキサン(100)

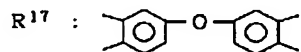
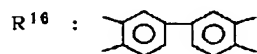
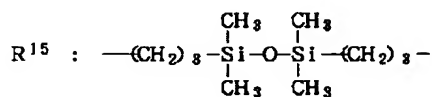
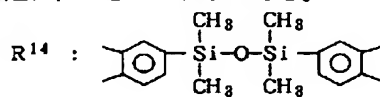
【0154】

【表21】

表 2 1

実施例	繰返し単位 (モル%)	
30, 35	$\begin{array}{c} \text{---CO---R}^{14}\text{---CONH---R}^{15}\text{---NH---} \\ \\ (\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array}$ (100)	
31	$\begin{array}{c} \text{---CO---R}^{14}\text{---CONH---R}^{15}\text{---NH---} \\ \\ (\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array}$ (50)	$\begin{array}{c} \text{---CO---R}^{16}\text{---CONH---R}^{15}\text{---NH---} \\ \\ (\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array}$ (50)
32	$\begin{array}{c} \text{---CO---R}^{14}\text{---CONH---R}^{15}\text{---NH---} \\ \\ (\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array}$ (25)	$\begin{array}{c} \text{---CO---R}^{16}\text{---CONH---R}^{15}\text{---NH---} \\ \\ (\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array}$ (25)
	$\begin{array}{c} \text{---CO---R}^{14}\text{---CONH---} \text{---O---} \text{---NH---} \\ \qquad \qquad \qquad \\ (\text{CO}_2\text{H})_2 \qquad \qquad \qquad (\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array}$ (25)	$\begin{array}{c} \text{---CO---R}^{16}\text{---CONH---} \text{---O---} \text{---NH---} \\ \qquad \qquad \qquad \\ (\text{CO}_2\text{H})_2 \qquad \qquad \qquad (\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array}$ (25)
33, 38	$\begin{array}{c} \text{---CO---R}^{14}\text{---CONH---} \text{---O---} \text{---NH---} \\ \qquad \qquad \qquad \\ (\text{CO}_2\text{H})_2 \qquad \qquad \qquad (\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array}$ (100)	
34	$\begin{array}{c} \text{---CO---R}^{16}\text{---CONH---R}^{15}\text{---NH---} \\ \\ (\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array}$ (100)	
36	$\begin{array}{c} \text{---CO---R}^{14}\text{---CONH---R}^{15}\text{---NH---} \\ \\ (\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array}$ (50)	$\begin{array}{c} \text{---CO---R}^{17}\text{---CONH---R}^{15}\text{---NH---} \\ \\ (\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array}$ (50)
37	$\begin{array}{c} \text{---CO---R}^{14}\text{---CONH---R}^{15}\text{---NH---} \\ \\ (\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array}$ (25)	$\begin{array}{c} \text{---CO---R}^{17}\text{---CONH---R}^{15}\text{---NH---} \\ \\ (\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array}$ (25)
	$\begin{array}{c} \text{---CO---R}^{14}\text{---CONH---} \text{---O---} \text{---NH---} \\ \qquad \qquad \qquad \\ (\text{CO}_2\text{H})_2 \qquad \qquad \qquad (\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array}$ (25)	$\begin{array}{c} \text{---CO---R}^{17}\text{---CONH---} \text{---O---} \text{---NH---} \\ \qquad \qquad \qquad \\ (\text{CO}_2\text{H})_2 \qquad \qquad \qquad (\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array}$ (25)
39	$\begin{array}{c} \text{---CO---R}^{17}\text{---CONH---R}^{15}\text{---NH---} \\ \\ (\text{CO}_2\text{H})_2 \end{array}$ (100)	

【0155】ただし、() 内の数値は一分子中に占める各繰返し単位の割合 (モル%) である。また、表 2 1 における R¹⁴~R¹⁷ の構造は、つぎのとおりである。 *



... (化 37)

【0157】得られたポリアミド酸エステルとシロキサン含有ポリアミド酸とを、実施例 28 と同様にして、溶媒に溶解し、増感剤、光重合助剤、共重合モノマを添加

して、感光性ポリイミド前駆体組成物を調製し、実施例 28 と同様にして安定性を評価したところ、すべて実施例 28 と同様に良好な安定性を示した。また、実施例 28

と同様にして成膜し、解像度、感度、現像時間、膜の伸びを検討した。各実施例における添加物と、得られた膜の特性とを、表22および表23に示す。なお、各添加*

*物の添加量は、重量部として()内に記載した。
【0158】
【表22】

表22 感光性ポリイミド前駆体組成物の特性評価

実施例	ポリアミド 酸エステル (重量部)	シロキサン 含有 ポリアミド酸 (重量部)	増感剤 (重量部)	光重合助剤 (重量部)	共重合モノマ (重量部)	特性				
						解像度	感度	現像時間	伸び	接着性
30	(10)	(90)	ミタトン(2)	N-フェニルグリシン (2)	なし	良好	良好	良好	良好	良好
31	(5)	(95)	7-ジエチルアミノ 4-メチルキノリン (2)	3,3',4,4'-テトラ(7-ブチルペル オキシカルボニル)ベンゾフェノン (2)	なし	良好	良好	良好	良好	良好
32	(3)	(97)	ペンサントロン (0.5)	4-ジエチルアミノエチルベンゾエト (1)	なし	良好	良好	良好	良好	良好
33	(10)	(90)	7-ジエチルアミノ 4-メチルキノリン (1)	1,3-ジフェニル-1,2,3-プロパン トリオン-2-(0-エトキシカルボニル) オキシム (3)	なし	良好	良好	良好	良好	良好
34	(1)	(99)	7-ジエチルアミノ 4-メチルキノリン (3)	1,3-ジフェニル-1,2,3-プロパン トリオン-2-(0-エトキシカルボニル) オキシム (3)	テトラエチルグリ コールジアクリ レート(10)	良好	良好	良好	良好	良好

【0159】

※ ※【表23】

表23 感光性ポリイミド前駆体組成物の特性評価

実施例	ポリアミド 酸エステル (重量部)	ポリ アミド酸 (重量部)	増感剤 (重量部)	光重合助剤 (重量部)	共重合モノマ (重量部)	特性				
						解像度	感度	現像時間	伸び	接着性
35	(10)	(90)	ミタトン(2)	N-フェニルグリシン (2)	なし	良好	良好	良好	良好	良好
36	(5)	(95)	7-ジエチルアミノ 4-メチルキノリン (2)	3,3',4,4'-テトラ(7-ブチルペル オキシカルボニル)ベンゾフェノン (2)	なし	良好	良好	良好	良好	良好
37	(3)	(97)	ペンサントロン (0.5)	4-ジエチルアミノエチルベンゾエト (1)	なし	良好	良好	良好	良好	良好
38	(10)	(90)	7-ジエチルアミノ 4-メチルキノリン (1)	1,3-ジフェニル-1,2,3-プロパン トリオン-2-(0-エトキシカルボニル) オキシム (3)	なし	良好	良好	良好	良好	良好
39	(1)	(99)	7-ジエチルアミノ 4-メチルキノリン (3)	1,3-ジフェニル-1,2,3-プロパン トリオン-2-(0-エトキシカルボニル) オキシム (3)	テトラエチルグリ コールジアクリ レート(10)	良好	良好	良好	良好	良好

【0160】なお、成膜、評価条件、実施例1と同様とし、膜厚は10~20μmとした。ただし、接着性は、

PCT処理(125℃, 2.3気圧)500時間後にセ
ロハンテープテスト(JISD-0202)を行ない、

剥がれが認められない場合を「良好」とした。

【0161】＜比較例1＞特公平5-67026号公報の実施例1と同様にして感光性ポリイミド前駆体を合成し、この前駆体を用いて、本願の実施例1と同様にして、感光性ポリイミド前駆体組成物を調製し、塗膜を成膜し、フォトマスクを介して露光させた後、本願実施例1と同じ現像液を用いて現像を行ったところ、露光部、未露光部とも現像液に全く溶解しないため、パターンを形成することができなかった。そこで、特公平5-67026号公報の実施例1に記載されている有機溶媒（N-メチルピロリドン）を用いて現像を行い、パターンを得たが、解像性が劣り30 μ m以上のスルーホールしか解像できなかった。

【0162】＜比較例2＞特公昭63-31939号公報の実施例と同様にして、該公報第1表No. 1のポリアミド酸を合成し、このポリアミド酸を用いて、本願の実施例1と同様にして、感光性ポリイミド前駆体組成物を調製し、塗膜を成膜し、フォトマスクを介して露光させた後、本願実施例1と同じ現像液を用いて現像を行ったところ、露光部、未露光部とも全て現像液に溶解してしまい、パターンを形成することが出来なかった。

【0163】そこで、同様に塗膜を成膜し、露光させた後、特公昭63-31939号公報の実施例1に記載されている、有機溶媒からなる現像液（N-メチル-2-ピロリドン4容およびエタノール1容からなる混液）を用いて現像を行い、エタノールでリンスしてパターンを得たが、解像性が劣り、40 μ m以上のスルーホールしか解像できなかった。

【0164】＜比較例3＞特開平6-258835号公報の実施例1と同様にして感光性ポリイミド前駆体を合成し、本願の実施例1と同様にして、感光性ポリイミド前駆体

組成物を調製し、成膜し、露光した後、本願の実施例1と同じ現像液を用いて現像（本比較例では、露光部を除去した）を行ったところ、感度が低く、露光量が1000mJ/cm²以上でないと膜厚10 μ mのパターンを形成することができなかった。また、現像時間（現像液に浸漬する時間）が5分以上かかってしまった。

【0165】

【発明の効果】以上に詳述したように、本発明のポリイミド前駆体は、塩基性水溶液に可溶であり、感光基を導入して感光性を付与した感光性ポリイミド前駆体は、有機溶媒ではなく、水系溶液である塩基性水溶液を用いて現像することができる。従って、本発明のポリイミド前駆体を含む感光材料／感光性ポリイミド前駆体組成物を用いて樹脂パターンを形成すれば、作業者の健康への悪影響などの、有機溶媒の使用に伴う種々の問題を回避することができ、さらに、半導体素子の表面コート膜等の保護膜や薄膜多層配線基板の層間絶縁膜等に用いた場合の、現像時の露光部の膨潤や、廃液処理の手間などを軽減することができる。

【0166】また、本発明のポリイミド前駆体のうち、感光基を導入して感光性を付与した感光性ポリイミド前駆体は、感度が高く、現像時間が短いため、このポリイミド前駆体を含む感光材料／感光性ポリイミド前駆体組成物を用いた樹脂パターンの形成方法は、実際の生産プロセス適合性が良好である。

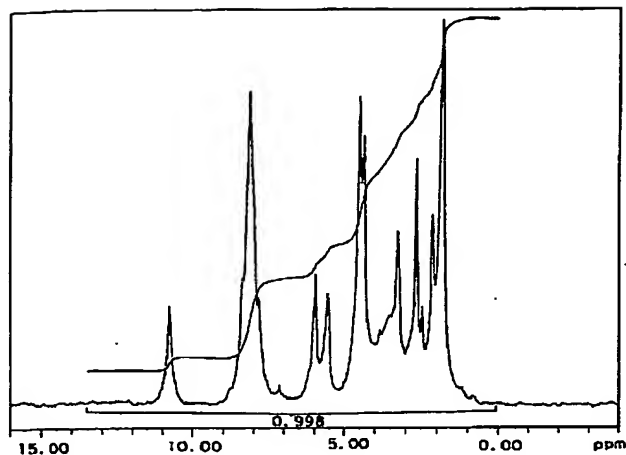
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたポリイミド前駆体のH¹-NMRチャートである。

【図2】実施例2で得られたポリイミド前駆体のH¹-NMRチャートである。

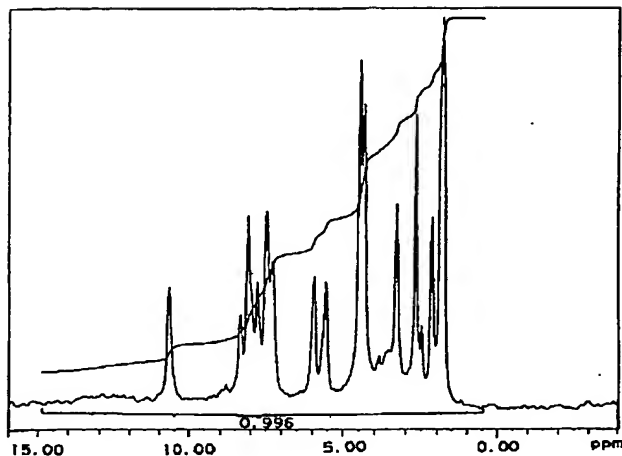
【図1】

図1

溶媒: DMSO-d₆基準: DMSO-d₆ 中の残留プロトン (2.49 ppm)

【図2】

図2

溶媒: DMSO-d₆基準: DMSO-d₆ 中の残留プロトン (2.49 ppm)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

G 0 3 F 7/40

5 0 1

H 0 1 L 21/027

21/312

F I

G 0 3 F 7/40

5 0 1

H 0 1 L 21/312

B

21/30

5 0 2 R

(72)発明者 竹元 一成

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株
式会社日立製作所生産技術研究所内

(72)発明者 田中 順

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株
式会社日立製作所生産技術研究所内

(72)発明者 磯田 敬子

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株
式会社日立製作所生産技術研究所内

(72)発明者 内村 俊一郎

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 鍛冶 誠

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 杉浦 実

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内